ZEITSCHRIFT

FÜR

PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN'T HOFF

UNTER MITWIRKUNG VON

ABEL-WIEN, BAUR-ZÜRICH, BENEDICKS-STOCKHOLM, BENNEWITZ-JENA, BILTZ-HANNOVER, BJERRUM-KOPENHAGEN, BONHÖFFER-FRANKFURT A. M., BORN-GÖTTINGEN, BRAUNE-HANNOVER, BREDIG-KARLSRUHE, BRÖNSTED-KOPENHAGEN, CENTNERSZWER-WARSCHAU, CHRISTIANSEN-KOPENHAGEN, COEHN-GÖTTINGEN, COHEN-UTRECHT, DEBYE-LEIPZIG, EBERT-WÜRZBURG, EGGERT-LEIPZIG, EUCKEN-GÖTTINGEN, v. EULER-STOCKHOLM, FAJANS-MÜNCHEN, FOERSTER-DRESDEN, FRANCK-GÖTTINGEN, FREUNDLICH-BERLIN, FRUMKIN-MOSKAU, FÜRTH-PRAG, GERLACH-MÜNCHEN, H. GOLDSCHMIDT-GÖTTINGEN, V. M. GOLDSCHMIDT-GÖTTINGEN, GRIMM-LUDWIGSHAFEN, HABER-BERLIN, HAHN-BERLIN, v. HALBAN-ZÜRICH, HANTZSCH-DRESDEN, HENRI-MARSEILLE, HERTZ-BERLIN, HERZFELD-BALTIMORE, v. HEVESY-FREIBURG I. BR., HINSHELWOOD-OXFORD, HUND-LEIPZIG, HÜTTIG-PRAG, JOFFE-LENINGRAD, KALLMANN-BERLIN, KOSSEL-KIEL, KRÜGER-GREIFSWALD, LADENBURG-BERLIN, LANDÉ-TÜBINGEN, LE BLANC-LEIPZIG, LE CHATELIER-PARIS, LONDON-BERLIN, LUTHER-DRESDEN, MARK-LUDWIGSHAFEN, MECKE-HEIDELBERG, MEITNER-BERLIN, MEYER-LUDWIGSHAFEN, MITTASCH-OPPAU, MOLES-MADRID, NERNST-BERLIN, J. UND W. NODDACK-BERLIN, PANETH-KÖNIGSBERG, POLANYI-BERLIN, RIESENFELD-BERLIN, ROTH-BRAUNSCHWEIG, SCHMIDT-MÜNSTER, SCHOTTKY-BERLIN, SEMENOFF-LENINGRAD, SIEGBAHN-UPSALA, SMEKAL-HALLE, SVEDBERG-UPSALA, STERN-HAMBURG, TAYLOR-PRINCETON, THIEL-MARBURG, TUBANDT-HALLE, VOLMER-BERLIN, WALDEN-ROSTOCK, v. WARTENBERG-DANZIG, WEGSCHEIDER-WIEN, WEIGERT-LEIPZIG, WINTHER-KOPENHAGEN, WOLF-KIEL UND ANDEREN FACHGENOSSEN

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN · C. DRUCKER · G. JOOS · F. SIMON

ABTEILUNG A

CHEMISCHE THERMODYNAMIK · KINETIK ELEKTROCHEMIE · EIGENSCHAFTSLEHRE

SCHRIFTLEITUNG VON

M. BODENSTEIN · C. DRUCKER · F. SIMON

101. BAND, 6. HEFT

MIT 16 FIGUREN IM TEXT

LEIPZIG 1932 · AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

Ausgegeben Oktober 1932

Printed in Germany

Z. physikal. Ch. (A)

Inhalt.

Seite

M. Volmer und *W. Moll*, Über den Becquerel-Effekt an Selenelektroden. (Mit 2 Figuren im Text.) (Eingegangen am 21. 7. 32) 401

W. J. Müller und *W. Machu*, Zur Theorie der Passivitätserscheinungen. XVI. Über die Eigenschaften der natürlichen Deckschicht auf Eisen bei verschiedener mechanischer Vorbehandlung. (Mit 11 Figuren im Text.) (Eingegangen am 18. 7. 32) 411

Setsurô Tamaru und *Kengo Siomi*, Neubestimmung thermischer Dissoziationsgleichgewichte von anorganischen Verbindungen III. Bestimmung der Dissoziationsgleichgewichte von Calciumhydroxyd mittels Hochtemperaturvakuumwaage. (Mit 1 Figur im Text.) (Eingegangen am 25. 7. 32) . . 421

Werner Kuhn, Dehnungsdoppelbrechung von Kolloiden in Lösung. (Eingegangen am 26. 7. 32) 427

Günter Viktor Schulz, Die Bestimmung der Größe, Gestalt und Solvatation von Makromolekülen. (Mit 2 Figuren im Text.) (Eingegangen am 17. 7. 32) 441

H. v. Wartenberg und *K. Hanisch*, Die Bildungswärme von Chlorwasserstoff. (Mit 2 Figuren im Text.) (Eingegangen am 14. 8. 32) 463

Bücherschau.

T. P. Hilditch, Die Katalyse in der angewandten Chemie 470

Johann v. Neumann, Mathematische Grundlagen der Quantenmechanik 471

Druckfehlerberichtigung 472

Autorenregister von Band 161 473

Bemerkung.

Von sämtlichen Abhandlungen erhalten die Herren Mitarbeiter 100 Gratisseparate, eine größere Anzahl auf Wunsch und gegen Erstattung der Herstellungskosten. Es wird ersucht, eine unverbindliche Preisangabe einzufordern.

Den zur Veröffentlichung eingereichten Mitteilungen ist die Versicherung des Verfassers beizufügen, daß eine Publikation an anderer Stelle nicht erfolgt ist und ohne Genehmigung der Redaktion der Zeitschrift nicht erfolgen wird.

Die Manuskripte werden auf einseitig beschriebenen, besifferten Blättern erbeten, Zeichnungen für etwaige, tunlichst einfach zu haltende Figuren auf besonderen Blättern. Komplizierte Zeichnungen sowie Kurven sind am besten fertig zur photographischen Verkleinerung einzusenden. Sämtliche Beschriftungen sind mit Bleistift einzutragen; die Schrift trägt der Zeichner des Vorlages ein. Tafeln auf besonderen Blättern können nur in ganz besonderen Ausnahmefällen beigegeben werden. Für diese ist eine vorherige Anfrage bei der Redaktion erforderlich.

Zur Erleichterung der allgemeinen Katalogisierung der wissenschaftlichen Abhandlungen erscheint es wünschenswert, wenn am Ende jeder Arbeit deren wichtigste Ergebnisse durch den Verfasser zusammengestellt werden. Bei Literaturzitaten ist die Angabe des Anfangsbuchstabens des Autor-Vornamens sowie die Jahreszahl erwünscht.

Die Figurenunterschriften sind nicht auf die Vorlagen zu schreiben, sondern auf einem besonderen Blatt beizulegen.

Die Herren Mitarbeiter werden höflichst gebeten, Manuskripte druckfertig, möglichst in Maschinenschrift, einzusenden und in den Korrekturbogen nach Möglichkeit größere Änderungen zu vermeiden. Die Kosten für Korrekturen, die sich infolge schlecht leserlichen Manuskripten nötig machen, oder bei denen Zeilen bzw. Seiten neuumbrochen werden, müssen den Herren Autoren belastet werden. Die Verlagsbuchhandlung trägt die Korrekturkosten nur bis M. 4.— pro Druckbogen. Sodann möchten wir bitten, bei den Korrekturen an der Rechtschreibung sowie an der Interpunktion nichts zu ändern, da die Druckerei angewiesen ist, die zwischen den chemischen Zeitschriften festgelegte Rechtschreibung zu benutzen.

Manuskripte erbeten an:

Herrn Prof. Dr. **Bodenstein**, Berlin NW 7, Bunsenstr. 1, bzw.
Herrn Prof. Dr. **Drucker**, Leipzig C 1, Haydnstr. 1 pt., bzw.
Herrn Prof. Dr. **Simon**, Breslau 16, Borsigstr. 22.

Über den BECQUEREL-Effekt an Selenelektroden.

Von

M. Volmer und **W. Moll.**

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 21. 7. 32.)

Es wird das Lichtquantenäquivalent und chemische Äquivalent des BECQUEREL-Stromes gemessen und grössenordnungsmässige Übereinstimmung mit dem EINSTEINschen bzw. FARADAYschen Gesetz gefunden.

Trotz der sehr zahlreichen Experimentalarbeiten über den BECQUEREL-Effekt ist dieser unter allen bekannten lichtelektrischen Effekten wohl am wenigsten einheitlich gedeutet. Mit dem Namen wird bekanntlich ganz allgemein die Änderung der Potentialdifferenz einer elektrolytischen Zelle bei Belichtung bezeichnet. Es ist zu vermuten, dass verschiedene Ursachen für das Auftreten einer solchen vorliegen können, und dass man daher innerhalb des BECQUEREL-Effekts noch Unterteilungen machen muss. Dementsprechend wird unterschieden zwischen solchen Zellen, bei denen in der belichteten Lösung photochemische Prozesse vor sich gehen, und solchen, bei denen der Effekt seinen Sitz in der Oberfläche einer Elektrode hat. Beispiele für die zweite Art sind die vielfach untersuchten Zellen mit Elektroden aus Oxyden, Sulfiden und Halogeniden der Schwermetalle. Mit Zellen der ersten Art haben sich u. a. BAUR und SVENSSON[1]), mit Zellen der zweiten Art COEHN, VAN DYCK, SHEPPARD u. a. befasst[2]).

Für diese Art des BECQUEREL-Effekts ist zuerst von GOLDMANN[3]) eine physikalische Theorie entwickelt worden, die den Anschluss an den HALLWACHS-Effekt herstellen sollte. Die Theorie hat keine allgemeine Anerkennung gefunden, weil sie gewisse experimentelle

[1]) BAUR, Helv. chim. Acta **12**, 793. 1929. LIFSCHITZ und HOOGHOUDT, Z. physikal. Ch. (A) **155**, 431. 1931. SVENSSON, Diss., Upsala 1918. [2]) ATHANASIU, Ann. Physik **4**, 319. 1925. AUDUBERT, J. Chim. physique **27**, 169. 1930. COEHN, Z. physikal. Ch., BODENSTEIN-Festband, 641. 1931. VAN DYCK, Z. physikal. Ch. **127**, 249. 1927. GARRISON, J. physical Chem. **29**, 58. 1925. SHEPPARD und VANSELOW, J. physical Chem. **33**, 1403. 1929. WINTHER, Z. physikal. Ch. (A) **155**, 225. 1931. [3]) GOLDMANN, Ann. Physik **44**, 849, 901. 1914.

Erscheinungen (Vorzeichenwechsel, Einfluss des Elektrolyten und anderes) nicht befriedigend zu deuten vermag. Zweifellos liegen die Verhältnisse nicht so einfach wie beim äusseren und inneren Photoeffekt, und zwar deshalb, weil es sich um eine galvanische Zelle handelt, deren Veränderungen nicht durch Elektronenverschiebungen allein, sondern durch atomare Umladungen zu beschreiben sind.

Eine befriedigende Erklärung verlangt eine gleichartige Berücksichtigung der elektrochemischen und der photoelektrischen Seite des Phänomens. Durchweg weiss man bisher nicht, ob die beobachteten chemischen Veränderungen der Elektrode mit dem Photoeffekt fest gekoppelt oder nur sekundärer Natur sind. Zur Beantwortung dieser Frage sind Äquivalentmessungen des Lichtes, der Elektrizitätsmenge und des Stoffumsatzes notwendig.

Ein Elektrodenmaterial, welches für diese Absicht besonders geeignet ist, liegt im Selen vor. Das wirksame Spektralgebiet ist bequem zugänglich, über den Sitz der Lichtabsorption herrscht kein Zweifel, die chemische quantitative Analyse ist mit hinreichender Genauigkeit durchzuführen.

Über die Elektrochemie des Selens ist wenig bekannt. Die Normalpotentiale des Selens wurden zu messen bzw. zu berechnen versucht[1]). Selenige Säure wird in saurer Lösung an der Kathode zu Selen reduziert. In alkalischer Lösung geht das Selen kathodisch in Lösung. Auch über den BECQUEREL-Effekt liegen einige Arbeiten qualitativer Natur vor[2]).

1. Photoelektrische Untersuchung.

Bei den meisten Arbeiten über den BECQUEREL-Effekt hat man die Änderung der EMK im Licht gemessen. Nach unseren Anschauungen haben die Potentiale in diesem Falle keine einfache Bedeutung. Dagegen sollte das Quantenäquivalent des Photostromes wissenswert sein. Als „Photostrom" bezeichnen wir die Differenz des Polarisationsstromes im Licht und im Dunkeln, der erforderlich ist, um die Elektrode auf einem bestimmten Potential zu halten. Er ist ein direktes

[1]) LE BLANC, Z. Elektrochem. **11**, 813. 1905. E. MÜLLER, Z. physikal. Ch. **100**, 346. 1922. KASARNOWSKI, Z. anorg. Ch. **128**, 33. 1923. CARTER, J. chem. Soc. London **130**, 930. 1926. [2]) SABINE, Phil. Mag. **5**, 401. 1878. MINCHIN, Pr. Roy. Soc. **58**, 142. 1895. **59**, 231. 1896. REINGANUM, Physikal. Z. **7**, 786. 1906. **8**, 293. 1907. GLATZEL, Physikal. Z. **12**, 1174. 1911. RIES, Das Selen. 1918. HANSON, J. opt. Soc. Am. **18**, 370. 1929. BARTON, Physic. Rev. **23**, 337. 1924. REICHINSTEIN, Naturw. **18**, 685. 1930.

Mass für die Zahl der Elementarprozesse, falls durch Nebenvorgänge keine Verluste entstehen. Damit ergibt sich eine Messmethode, die bereits von LUGGIN[1]) und später von GOLDMANN[2]) angewandt wurde.

Die Herstellung der lichtempfindlichen Elektrode geschah durch Aufschmelzen oder Sublimieren einer 0·1 bis 2·0 mm starken Selenschicht auf ein Platinblech und längeres Erhitzen auf ungefähr 200°. Nach ihrer Umwandlung in die metallische Modifikation bestand die Schicht aus einem netzartigen Kristallaggregat, zwischen dem das Platin hervorschimmerte. Elektroden, die durch einfaches Sublimieren ohne darauffolgende Umwandlung hergestellt waren, zeigten keinen Effekt. Als Gegenelektrode diente eine negative Bleiakkumulatorenplatte. Der Elektrolyt war verdünnte Schwefelsäure, der während der Messungen durch Einleiten von Luft bzw. Wasserstoff durchrührt wurde. Als Lichtquelle diente eine Quarzquecksilberlampe. Eine 10 cm starke Wasserschicht absorbierte das Ultrarot. Die Isolierung der Quecksilberlinien geschah durch Filtration mit Farbstofflösungen bzw. durch ein Schwarzglas der Sendlinger Glaswerke (für 366 $\mu\mu$). Die Küvetten bestanden aus Uviolglas. Die Intensitätsmessungen wurden mit einer Mikrothermosäule nach Dr. MOLL (Kipp & Zonen) ausgeführt, die mit Hilfe einer HEFNER-Lampe in Erg geeicht war.

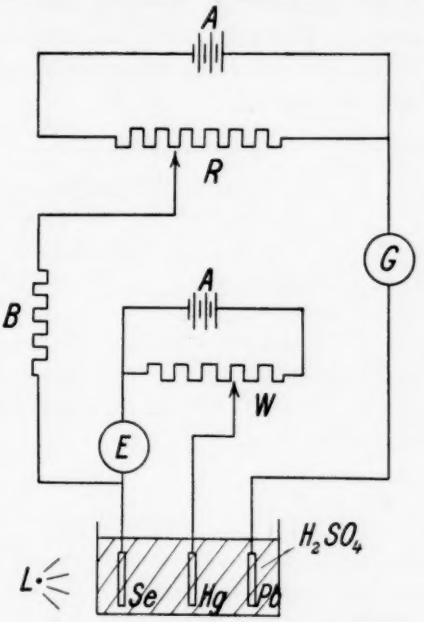

Fig. 1. *A* = Akkumulator. *B* = Widerstand (50000 Ohm). *W* = Walzenbrücke. *G* = Galvanometer. *E* = Nullinstrument. *L* = Quecksilberlampe. *Se* = Selen - Platinelektrode. *Hg* = Kalomelelektrode. *Pb* = Bleidioxydelektrode.

Die Schaltung ist aus Fig. 1 ersichtlich.

Der BECQUEREL-Effekt tritt an Selenelektroden allein bei kathodischer Polarisation mit merklicher Intensität auf. Bei anodischer

[1]) LUGGIN, Z. physikal. Ch. **23**, 577. 1897. [2]) GOLDMANN, loc. cit.

Polarisation zeigt sich auch ein kleiner Effekt von etwa $^1/_{1000}$ des kathodischen. Die folgenden Messungen gelten nur dem kathodischen Effekt.

Die Aufnahme von Strom-Potentialkurven geschah in der Weise, dass zunächst die Selenelektrode auf ein bestimmtes Potential polarisiert und der zugehörige Polarisationsstrom abgelesen wurde. Darauf folgte Belichtung, Messung des (grösseren) Polarisationsstromes für dasselbe Potential und Verdunklung. Die Messungen wurden bei demselben Potential mehrmals wiederholt, darauf bei anderen Potentialen vorgenommen.

Resultate.

Potential (ε_h) in Volt	Dunkelstrom 10^{-5} Amp.	Hellstrom 10^{-5} Amp.	Differenz = Photostrom 10^{-5} Amp.
366 $\mu\mu$ (2800 Erg/sec)			
− 0·78	27·0	30	3·0
− 0·58	20·6	25	4·4
− 0·38	14·5	21·5	7·0
− 0·18	8·8	17·2	8·4
+ 0·07	6·6	12·0	5·4
+ 0·32	3·9	5·5	1·6
+ 0·52	2·0	2·3	0·3
436 $\mu\mu$ (2300 Erg/sec)			
− 0·78	28·4	30·6	2·2
− 0·58	21·0	24·0	3·0
− 0·38	14·0	21·0	7·0
− 0·28	10·6	18·4	7·8
− 0·18	8·8	17·0	8·2
+ 0·02	7·6	12·4	4·8
+ 0·34	4·8	5·9	1·1
+ 0·54	2·5	2·9	0·4

Fig. 2 gibt die Abhängigkeit des Photostromes vom Potential der Selenelektrode wieder.

Die Konstanz der Elektroden war gering. Die meisten waren nur wenige Versuchstage brauchbar, dann sank die Empfindlichkeit auf einen Bruchteil des ursprünglichen Wertes. Zu Beginn eines jeden Versuchs war die Empfindlichkeit grösser als am Ende, nach einiger Zeit erholte sich die Elektrode zum Teil wieder. Der dauernde Abfall war vor allem bedingt durch den Polarisationsstrom. Vielstündige Belichtung im offenen Stromkreis hatte kaum einen Einfluss auf die Empfindlichkeit. Die unwirksam gewordenen Elektroden zeigten unter dem Mikroskop deutliche Angriffserscheinungen der Kristallkanten.

Einige Versuche wurden in einer Wasserstoffatmosphäre angestellt. Der Dunkelstrom war jetzt kleiner, der Photostrom blieb annähernd konstant. Bei anodischer Polarisation trat auch hier kein messbarer Effekt auf. Der Luftsauerstoff war also nur am Dunkelstrom beteiligt, auf die Vorgänge im Licht hatte er keinen Einfluss.

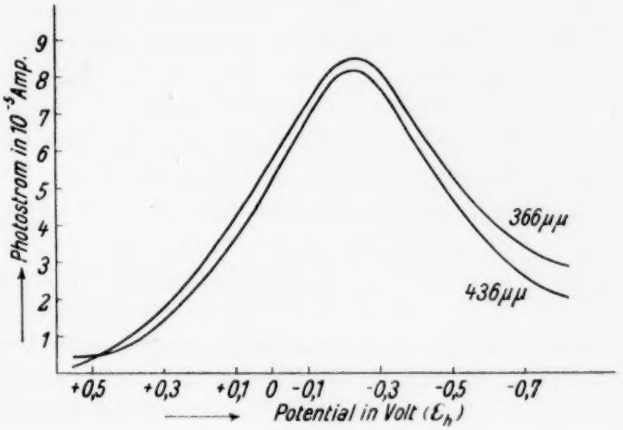

Fig. 2.

Photostrom und Lichtintensität.

Bei dem Potential des maximalen Effekts wurden nun für verschiedene Quecksilberlinien Hellstrom und Lichtintensität an frischen Elektroden gemessen. Folgende Tabelle enthält die Versuchsergebnisse.

D	*P*	*E*	Q.A.
	Linie 366 μμ		
8·8	8·7	2650	1·10
8·8	9·7	3150	1·02
11·4	7·3	2250	1·08
11·2	9·4	2800	1·10
11·4	9·4	3150	0·99
9·8	9·8	3150	1·03
10·0	9·4	3800	0·82
11·4	8·6	3500	0·81
	Linie 405 μμ		
8·8	3·3	860	1·14
10·8	3·0	780	1·16

D	P	E	Q.A.
Linie 436 $\mu\mu$			
9·0	5·9	2400	0·69
8·8	8·4	2150	1·14
10·4	7·0	2150	0·92
Linie 577 $\mu\mu$			
8·2	10·4	3150	0·69
10·2	8·8	3150	0·59
10·6	13·8	6800	0·43

D ist der Dunkelstrom, P der Photostrom (in 10^{-5} Amp.), E die Lichtenergie in Erg/sec und Q.A. die Quantenausbeute. Die Berechnung der letzteren erfolgte nach dem Schema:

$$\text{Q.A.} = \frac{\text{Zahl der Elektronen des Photostroms (pro Sekunde)}}{\text{Zahl der (sekundlich einfallenden) Lichtquanten}} = \frac{\dfrac{\text{Photostrom} \cdot N_L}{F}}{\dfrac{E_{\text{sec}}}{h \cdot \nu}}.$$

Die Berechnung der Quantenausbeute geschah unter der Annahme der vollständigen Absorption des Lichtes. Die Reflexionsverluste betragen jedoch nach Literaturangaben für metallisches Selen | Luft 30%, woraus man für Selen | Wasser 20% berechnen kann. Eigene Messungen ergaben für 577 $\mu\mu$ eine Reflexion von 32% in Luft und 12% unter Wasser. Die Quantenausbeute ist also 10 bis 20% grösser als in der Tabelle aufgeführt. Die Fehler, welche bei der Eichung der Thermosäule bei Bestimmung der wirksamen belichteten Selenoberfläche gemacht werden, beeinflussen das Ergebnis viel weniger als die Inkonstanz der Selenelektrode. Leider gelang es bisher nicht, die Alterung der Elektrode zu beseitigen. Über ihre Ursache wird später noch zu sprechen sein.

Das Ergebnis der Messungen kann dahin zusammengefasst werden, dass der Grössenordnung nach das EINSTEINsche Gesetz der Quantenausbeute erfüllt ist. Dies Ergebnis ist recht verwunderlich aus folgenden Gründen: Die einzige lichtabsorbierende Substanz ist das Selen. Nun ist die mittlere Eindringungstiefe grösser als bei einem Metall und dürfte sicher 10 bis 20 Molekülschichten betragen. Man sollte aber meinen, dass alle derart im Innern ausgelösten Elektronen für den BECQUEREL-Effekt, der doch zweifellos an der Oberfläche seinen Sitz hat, verloren sein müssten, wie dies beim HALLWACHS-Effekt bekanntlich auch der Fall ist. Man muss wohl annehmen, um obiges Resultat verstehen zu können, dass die im Innern des Halbleiters ausgelösten

Elektronen fast vollständig zur Oberfläche gelangen können. Diese Annahme scheint tatsächlich eine Stütze zu finden durch die Erfahrungen, die bei der Untersuchung der Sperrschichtphotoeffekte gesammelt worden sind[1]). Der Abfall der Quantenausbeute nach längeren Wellenlängen könnte mit einer grösseren Eindringungstiefe der langwelligen Strahlen oder der geringeren Geschwindigkeit der ausgelösten Elektronen zusammenhängen.

Den Vertretern der physikalisch-elektronischen Auffassung des BECQUEREL-Effekts dürfte die immerhin annähernde Erfüllung des Äquivalentgesetzes willkommen sein; desgleichen auch die Tatsache, dass das Maximum des Effekts, ähnlich wie bei der Cu_2O-Elektrode bei $-0{\cdot}25$ Volt, also in der Nähe des Potentials der Tropfelektrode gefunden wurde. Diese Koinzidenz spielt in der lichtelektrischen Theorie von GOLDMANN eine wichtige Rolle. Die universelle Bedeutung des Nullpotentials der Tropfelektrode wird aber heute und wohl mit vollem Recht bestritten, so dass Folgerungen aus diesem Befund keinen Sinn mehr haben.

Dagegen schien es uns von grösster Wichtigkeit, den weiteren Verbleib der im Selen durch das Licht ausgelösten Elektronen festzustellen, also den Vorgang des Elektrizitätsübergangs vom Selen zum Elektrolyten zu ermitteln.

2. Elektrochemischer Teil.

Zur Untersuchung der elektrochemischen Prozesse diente das Element $Pb \mid PbSO_4 \mid H_2SO_4 \mid Se_{\text{krist. auf } Pt}$. Das Potential der $Pb \mid PbSO_4$-Elektrode liegt in der Nähe des vorher erwähnten Potentials maximalen Effekts. Schloss man das Element über ein Galvanometer kurz, so floss im Dunkeln durch die Zelle ein Strom von etwa $0{\cdot}5$ mA. Dabei trat nach mehreren Stunden ein geringer Selenniederschlag auf, dessen Menge aber nur einem Bruchteil (etwa 1%) des Betrags entsprach, der vom FARADAYschen Gesetz gefordert wurde. Die Selenelektrode verhält sich also im Dunkeln wie eine praktisch unangreifbare Elektrode mit beträchtlicher Wasserstoffüberspannung. Der Strom ist ein Reststrom, der hauptsächlich von Sauerstoffdepolarisation herrührt. Beim Arbeiten in Wasserstoffatmosphäre sinkt er entsprechend auf einen Bruchteil herab.

Ein ganz anderer Vorgang spielt sich bei Belichtung mit der Quecksilberlampe ab. Alsbald trat ein Geruch nach Selenwasserstoff

[1]) W. SCHOTTKY, Physikal. Z. **31**, 923. 1930.

auf, nach einiger Zeit erfolgte eine kräftige Trübung und schliesslich eine rote Fällung. Die Analysen[1]) ergaben einige Milligramm Selen in der Grössenordnung der Äquivalenz des Photostromes. Die Messungen gingen im einzelnen so vor sich, dass in bestimmten Zeitabständen der Gesamtstrom abgelesen, dann durch momentanes Verdunkeln der Dunkelstrom bestimmt wurde. Die Differenz wurde gegen die Zeit in ein Diagramm eingetragen, dessen Fläche die gesuchte Anzahl Coulombs angab (z. B. 7 Coulomb in 3 Stunden). Während des Versuchs sank der Gesamtstrom annähernd linear mit der Zeit ab, der Dunkelstrom blieb fast konstant.

Der BECQUEREL-Effekt kann also nicht allein als Elektronenauslösung aufgefasst werden, sondern er ist mit dem chemischen Umsatz des Selens fest gekoppelt.

Die Auswertung der Messungen ergab, dass das Selen mit einer „Wertigkeit" in Lösung ging, die zwischen 3·2 und 1·2 lag. Es war zu vermuten, dass ein Teil des Selens als Selenwasserstoff entwich. Diese Fehlerquelle wurde ausgeschaltet durch vorsichtiges Überschichten mit verdünnter Wasserstoffsuperoxydlösung. Nun schwankte die „Wertigkeit" nur noch zwischen 1·2 und 1·5. Hierzu ist zu bemerken, dass sich ein Teil des gebildeten Selens auf der Elektrode selbst niederschlug und auf diese Weise für die Analyse verloren ging. Es scheint uns richtig, anzunehmen, dass das Selen primär einwertig in Lösung geht. Dann stellt sich der Reaktionsverlauf wie folgt dar:

Primärer elektrochemischer Prozess . . $Se + H^{\cdot} + \Theta = HSe$

Sekundärvorgang . . . . . $2HSe = Se + H_2Se.$

Diese Annahme erscheint weniger befremdlich im Hinblick auf die analoge einwertige Betätigung des Sauerstoffs, die zur Bildung von H_2O_2 an der Kathode führt[2]).

Der Gesamtvorgang stellt sich also dar als:

1. Auslösung innerer Elektronen im Selen,
2. Austritt der Elektronen aus der Elektrode als Se'.

Letzteres ist die kürzeste Beschreibung; man könnte auch sagen: Die Elektronen neutralisieren die kathodisch vorgelagerten $H^{\cdot}$-Ionen, und die H-Atome treten sofort in Reaktion mit Se.

---

[1]) Das nach mehrstündigem Stehen abgesetzte Selen wurde abfiltriert, in Na_2S gelöst und mit KCN titriert unter Kontrolle des Umschlags durch eine Se-Lösung von bekanntem Gehalt. (E. BENESCH, Ch. Ztg. **52**, 878. 1928.)

[2]) FR. FISCHER und KRÖNIG, Z. anorg. Ch. **135**, 169. 1924.

Jetzt ergibt sich auch möglicherweise eine Erklärung für die Ermüdung der Elektrode. Sie könnte nämlich lediglich in der Änderung der Oberflächenstruktur bestehen, die einmal durch das Herauslösen der *Se*-Atome und dann durch die Wiederabscheidung infolge des spontanen Zerfalls der gebildeten Verbindungen eintritt. Das Selen tritt dabei nicht wieder in das Gitter, sondern es scheidet sich in anderer Modifikation ab. Tatsächlich bemerkt man auch, dass die Selenoberfläche den Grauglanz der metallischen Modifikation verliert und allmählich mattschwarz wird.

Auffallend bleibt, dass im Dunkeln der Vorgang praktisch ganz zurücktritt. Wahrscheinlich findet die Wasserstoffdepolarisation, welche den Dunkelstrom ausmacht, überhaupt nicht an der Selenoberfläche statt, sondern an den, wie es scheint, schwer vermeidlichen Berührungsstellen der Platinunterlage mit dem Elektrolyten.

Anhang.

Der BECQUEREL-Effekt an Platin-Schwefelelektroden.

Bei der nahen Verwandtschaft zwischen Selen und Schwefel war auch bei letzterem ein BECQUEREL-Effekt zu erwarten. Dieser wurde auch gefunden, er war jedoch mehrere Zehnerpotenzen kleiner als beim Selen und trat sowohl bei kathodischer als bei anodischer Polarisation auf. Die Elektroden wurden in der Weise hergestellt, dass ein blankes Platinblech etwa 10 Minuten Schwefeldampf von etwa 100° ausgesetzt wurde. Die Schwefelschicht bestand aus einem dünnen weissen Schleier. Unter dem Mikroskop sah man eisblumenartige Kristalle, zwischen denen das Platin hervorschimmerte. Erzeugte man die Schwefelschicht bei wenig höheren Temperaturen, so bildete sich ein dichter gelblicher Überzug, der kaum wirksam war. Die blanke Platinelektrode gab nur einen sehr kleinen Effekt, der um so mehr verschwand, je besser die Elektrode gereinigt war. Als Lichtquelle diente eine Quarzquecksilberlampe (Hanau). Einen Effekt gab nur das Spektralgebiet um 254 $\mu\mu$. Die Zelle bestand aus einer Schwefel-Platinelektrode und einer Hilfselektrode in verdünnter Schwefelsäure. Die lichtempfindliche Elektrode wurde auf bestimmte Potentiale polarisiert und die Potentialänderung bei Belichtung gemessen. Bei schwacher anodischer Polarisation trat eine Umkehr des Effekts während der Belichtung auf. Bei stärkerer anodischer Polarisation wurde bei Belichtung eine Potentialerniedrigung, bei kathodischer Polarisation eine Erhöhung gefunden. Die Richtung der Potentialänderung durch das Licht ist also als ein

Depolarisationsvorgang zu beschreiben. Die Grösse der Potentialänderung war ungefähr proportional dem Abstand des Elektrodenpotentials von ihrem Luftpotential. Die Aufnahme von Photostrom-Potentialkurven unterblieb, weil bei stärkerer Polarisation der Dunkelstrom bald um mehrere Zehnerpotenzen grösser war als der Photostrom, ohne dass dieser ein Maximum erreichte.

Zusammenfassung.

Die Charakteristik der Selen-Platinelektrode bei Belichtung mit monochromatischem Licht wurde ermittelt. Sie zeigt in der Nähe des Potentials der Tropfelektrode ein Maximum. Die Quantenausbeute entspricht an dieser Stelle etwa dem vom EINSTEINschen Äquivalenzgesetz geforderten Wert. Mit dem photoelektrischen Strom ist gekoppelt die elektrochemische Bildung von Selenwasserstoff, und zwar in annähernd der Menge, die dem FARADAYschen Gesetz bei der Wertigkeit Eins des Selens entspricht.

An Platinelektroden mit dünner Schwefelschicht wurde ein BECQUEREL-Effekt gleichfalls festgestellt.

Berlin, Institut für physikal. Chem. der Techn. Hochschule.

Zur Theorie der Passivitätserscheinungen. XVI.

Über die Eigenschaften der natürlichen Deckschicht auf Eisen bei verschiedener mechanischer Vorbehandlung.

Von

W. J. Müller und W. Machu.

(Aus dem Institut für chemische Technologie anorganischer Stoffe der Technischen Hochschule in Wien.)

(Mit 11 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 18. 7. 32.)

Nach den Methoden der Strom-Zeituntersuchungen wurde der Einfluss der mechanischen Vorbehandlung auf die freie Porenfläche und die Schichtdicke der natürlichen Oxydschicht auf Eisen untersucht. Die Dicke der natürlichen Schicht ist, gemessen an ihrem Widerstand, der Grössenordnung nach von der Vorbehandlung unabhängig. Die freie Porenfläche zeigt ein deutliches Minimum bei mittelfein geschliffenen Elektroden, während sowohl hochglanzpolierte wie grobgeschliffene Elektroden höhere Porenwerte ergeben.

Dass die mechanische Vorbehandlung einer Eisenfläche auf das Verhalten des Eisens gegen korrodierende Mittel einen Einfluss hat, geht daraus hervor, dass auf Hochglanz poliertes Eisen gegen den normalen korrodierenden Einfluss der Luft sowie jenen von Säuren und Salzlösungen widerstandsfähiger ist als aufgerauhte Flächen. So sind z. B. im Laboratorium Eisenspiegel aufbewahrt, welche vor etwa 25 Jahren von dem einen von uns bei optischen Messungen über das Reflexionsvermögen von aktivem und passivem Eisen benutzt worden waren und noch heute keine Rostflecken zeigen. In der Literatur findet man häufig die Angabe, dass Werkstoffe um so leichter korrodiert werden, je gröber die Oberfläche ist.

In unserer Arbeit[1]) haben wir ein Verfahren angegeben, welches gestattet, den Widerstand in den Poren einer Dechschicht und den Widerstand der Deckschicht selbst getrennt zu bestimmen. Das Verfahren beruht darauf, dass bei wirksamen Potentialen unter 1·5 Volt der Strom lediglich durch die Poren der Deckschicht hindurchgeht und diese ausserordentlich rasch verschliesst, wobei die Bedeckungsgesetze der Passivität sich als gültig erwiesen haben. Nach erfolgter

[1]) W. J. Müller und W. Machu, Zur Theorie der Passivitätserscheinung. XV. Über die passivierende Wirkung von Oxydschichten bei anodischer Passivierung von Eisen in neutraler Na_2SO_4-Lösung. Im Druck.

Passivierung des in den Poren freiliegenden Eisens ist die Stromstärke fast bis auf Null abgesunken. Übersteigt das wirksame Potential das Abscheidungspotential des Sauerstoffs an der Deckschicht, so wird die Stromleitung nach der sehr rasch eintretenden Passivierung lediglich durch die Deckschicht vermittelt, da in diesem Falle der geringe durch die Poren gehende Reststrom gegenüber dem Strom durch die Deckschicht zu vernachlässigen ist.

Wir haben nun versucht, nach dieser Methode den Widerstand der Deckschicht selbst und den Widerstand in den Poren an Eisenelektroden, welche in verschiedener Weise mechanisch vorbehandelt wurden und 24 Stunden lang an der Luft gelegen hatten, zu bestimmen. Die Verschiedenheit der Behandlung bestand darin, dass die Elektroden entweder mit grobem Schmirgelpapier (mit F bezeichnet) oder mit mittelfeinem (mit M bezeichnet) oder mit feinerem (mit 00 bezeichnet) geschmirgelt und endlich in der üblichen Weise mit immer feiner werdendem Schmirgelpapier geschliffen und mit Tonerde nass poliert wurden (mit P bezeichnet). Die Fig. 1 zeigt das Aussehen der Elektrode nach dieser mechanischen Vorbehandlung (Vergrösserung 2·5fach linear). Als Eisen wurde Elektrolyteisen von Griesheim-Elektron, Bitterfeld benutzt, einmal in Form von Stangen, welche aus zusammengeschweissten Barren in der Wärme direkt gezogen waren, für eine zweite Versuchsreihe wurde dasselbe Elektrolyteisen im Vakuum umgeschmolzen und aus dem umgeschmolzenen Material Stangen gezogen. Das Umschmelzen wurde deshalb vorgenommen, weil sich bei den aus den geschweissten Barren hergestellten Eisenstäben beim starken Ätzen Lamellen zeigten, welche noch vom Zusammenschweissen herrührten, die aber beim Umschmelzen natürlich nicht mehr vorhanden waren (vgl. Fig. 2). Auch das mikroskopische Feingefüge war beim im Vakuum umgeschmolzenen Elektrolyteisen wesentlich homogener, wie Fig. 3 und 4 zeigen.

Zur Durchführung der Versuche haben wir Natriumsulfatlösungen und Natronlauge als Elektrolyt gewählt, in welch letzterem Elektrolyten schon nach früheren Beobachtungen von Heyn und Bauer, Evans u. a. ein Rosten nicht auftritt. Dass hier tatsächlich Selbstpassivierung eintritt, zeigen die beifolgenden Oszillogramme Fig. 5 und 6. Fig. 5 zeigt die Änderung des Porenstromes mit der Zeit bei 1·51 Volt angelegter Spannung gleich nach dem Einsetzen der Elektrode in den Elektrolyten, Fig. 6 den Porenstrom bei der Spannung von 1·52 Volt nach 15 Minuten langem Verweilen der Elektrode im

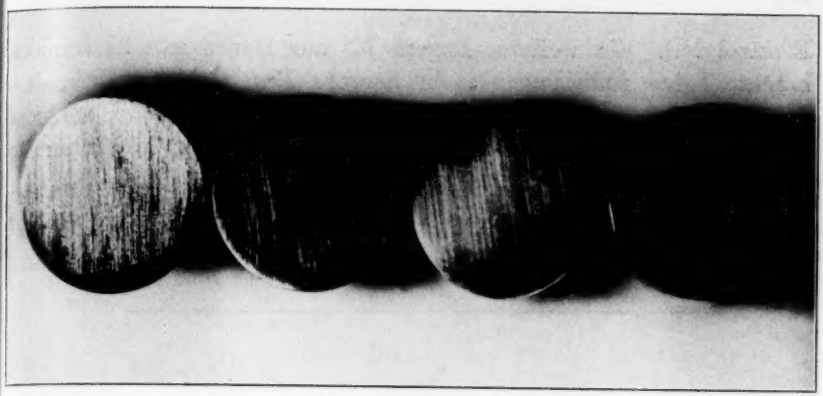

Fig. 1.

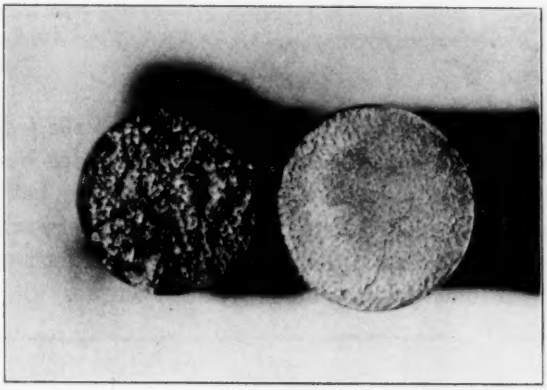

Fig. 2.

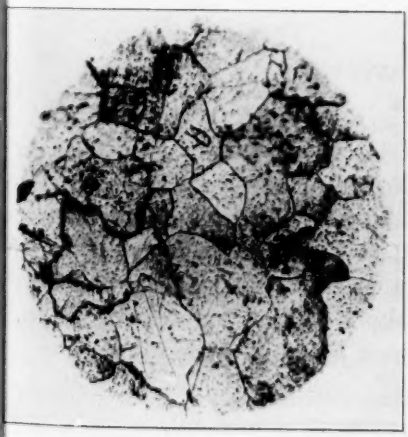

Fig. 3.

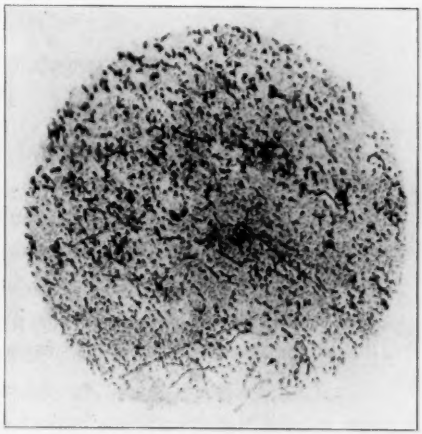

Fig. 4.

Elektrolyten. Ein weiteres Lagern bis zur Dauer von 22 Stunden brachte keine Änderungen mehr hervor. Man sieht deutlich, dass die Form der Kurve sich geändert hat. Der Stromabfall geschieht im ersten Fall, und zwar bis zur Passivierungszeit von 0·08 Sekunden nach dem Flächenbedeckungsgesetz und dann erst nach dem $\frac{1}{i^2}$-Gesetz, während im zweiten Fall sofort das $\frac{1}{i^2}$-Gesetz gültig ist, was auf eine Verkleinerung der Poren schliessen lässt[1]).

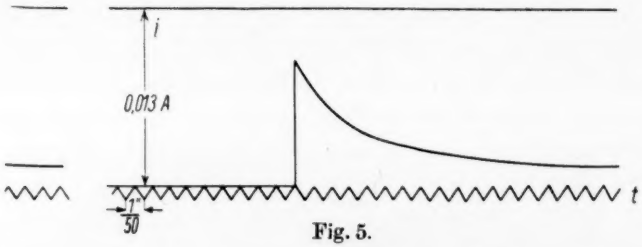

Fig. 5.

Die Versuche wurden so vorgenommen, dass für jede der untersuchten Eisensorten und für verschiedene Arten der Vorbehandlung mittels des Oszillographen die Anfangsstromstärke bei 1·5 Volt gemessen und sodann nach jedem Versuch durch Steigerung der angelegten Spannung mit dem Milliamperemeter die Stromspannungskurve für die Sauerstoffentwicklung aufgenommen wurde.

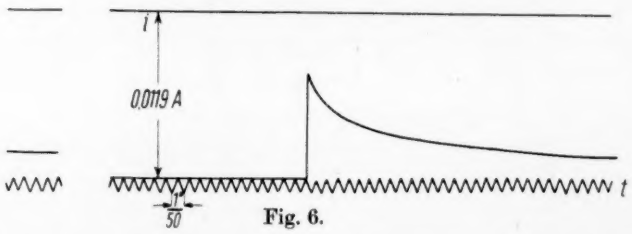

Fig. 6.

Die Versuchsanordnung war die gleiche wie die in unseren früheren Arbeiten (loc. cit.) verwendete. Die Elektroden wurden zur „geschützten Elektrode" zusammengesetzt, die Platindrahtnetzelektrode jeweils 10 Minuten mit Wasserstoff unter Verwendung einer Hilfsanode vorpolarisiert. Der Elektrolyt wurde auf die Elektrode nur so kurz wie möglich (etwa 20 bis 30 Sekunden) lang einwirken gelassen. Die Versuche wurden im Thermostaten bei 20° C ausgeführt.

[1]) Auf die Verhältnisse der Passivierungserscheinungen von Eisen in Natronlauge werden wir demnächst in einer besonderen Arbeit eingehen.

In den Fig. 7 und 8 sind die Werte der ermittelten Anfangsstromstärken für die verschiedenen Arten der Vorbehandlung F, M, 00 und P für 0·870 norm. *NaOH* als Elektrolyt aufgetragen. Fig. 7 gibt die Versuchsergebnisse für das gewöhnliche Elektrolyteisen, Fig. 8 für das im Vakuum geschmolzene Elektrolyteisen wieder. Für jeden

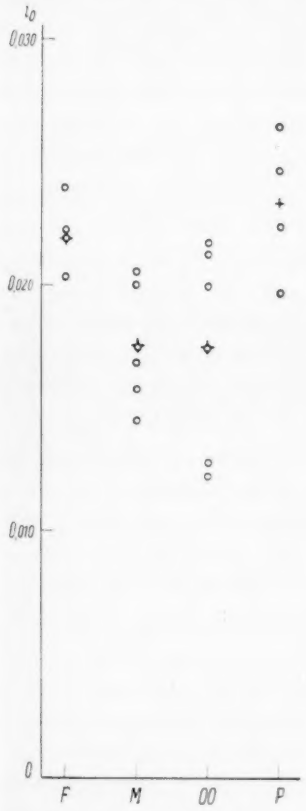

Fig. 7.

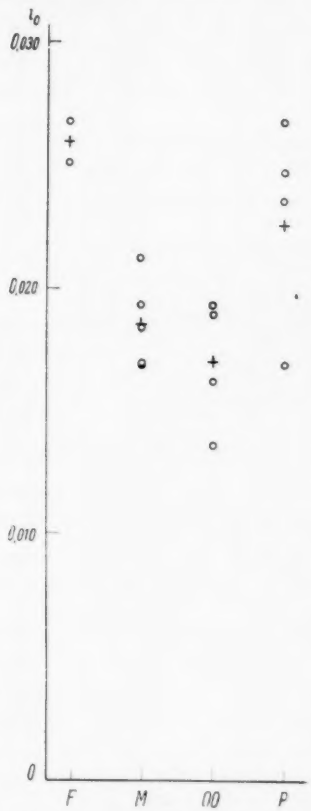

Fig. 8.

Zustand wurde eine Reihe von vier bis sechs Bestimmungen gemacht, da sich auch hier herausstellte, dass die Werte der Anfangsstromstärke trotz gleicher Behandlung eine sehr grosse Streuung aufwiesen. So lässt die 00-Elektrode in Fig. 7 extreme Stromstärken zwischen 0·0122 bis 0·0217 Amp./cm² hindurch, was einer Abweichung von etwa 30% um den Mittelwert entspricht. Diese Abweichungen sind nur so erklärlich, dass die Ausbildung der Poren in verschiedener Weise vor

sich geht, da die durchgelassene Stromstärke direkt der freien Porenfläche entspricht. Es sind also bei gleicher Vorbereitung Schwankungen bis zum Doppelten der niedrigsten Porenfläche möglich, was jedoch noch keine Änderung an der Grössenordnung der freien Oberfläche bedeutet. In den Fig. 7 und 8 bedeuten die Punkte die gemessenen Anfangsstromstärken, das Kreuz entspricht jeweils dem Mittel aus sämtlich gemessenen Werten für die betreffenden Vorbehandlungen. Das überraschende an dieser Darstellung ist, dass die Grösse des durchgelassenen Porenstromes und somit die Porengrösse ein ausgesprochenes Minimum bei der Behandlung mit feinen Schmirgelpapieren (00) zeigt und dass die Porenfläche auf der polierten Elektrode wesentlich grösser ist, und zwar ungefähr der freien Porenfläche einer grobgeschmirgelten Elektrodenoberfläche entspricht. Wie aus Fig. 8 hervorgeht, zeigt das im Vakuum geschmolzene Elektrolyteisen praktisch dasselbe Verhalten wie das gewöhnliche Elektrolyteisen. In Fig. 9 sind die Verhältnisse für normale Natriumsulfatlösung als Elektrolyt und Elektroden aus gewöhnlichem Elektrolyteisen wiedergegeben. Es ist sehr interessant, dass die grosse Verschiedenheit für die Leitfähigkeiten von normaler Natriumsulfatlösung und von normaler Natronlauge (ersteres mit der spezifischen Leitfähigkeit von $x = 500 \cdot 10^{-4}$, letzteres von $x = 1700 \cdot 10^{-4}$) die Porenstromstärke in beiden Fällen praktisch dieselbe ist. Offenbar herrscht in den Poren auch bei Verwendung von normaler Natronlauge ein von dem spezifischen Widerstand der Lösung verschiedener Widerstand, wie wir dies für Natriumsulfatlösungen in der Arbeit Nr. XV (loc. cit.) gezeigt haben. In den Tabellen 1 bis 3 sind die Mittelwerte der Anfangsstromstärke und die daraus aus dem Ohmschen Gesetz unter Berücksichtigung des Kathodenpotentials sich berechnenden Wider-

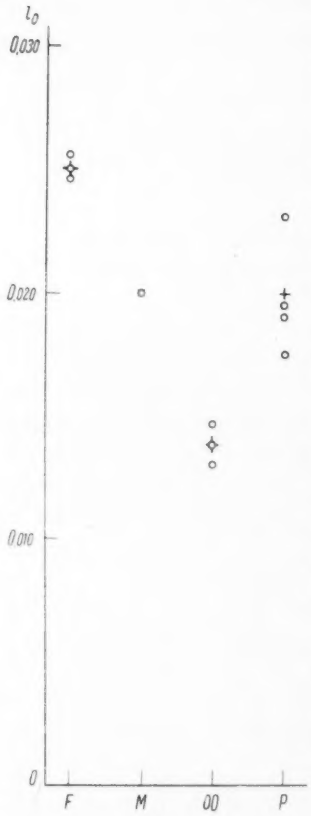

Fig. 9.

Tabelle 1. Gewöhnliches Elektrolyteisen.
Elektrolyt 0·870 norm. *NaOH*.

Art der Vorbehandlung	Mittel der Anfangsstromstärke i_0/cm²	Gesamtwiderstand W (Mittel)	W_0 berechnet	Porenwiderstand $w_p = w - w_0$ in Ohm	Freie Porenfläche $F_0 - F$ in cm²
F	0·0219	54·8	10·4	44·4	$3{\cdot}78 \cdot 10^{-4}$
M	0·0176	68·2	10·4	57·8	$2{\cdot}89 \cdot 10^{-4}$
00	0·0174	69·0	10·4	58·6	$2{\cdot}85 \cdot 10^{-4}$
P	0·0213	56·3	10·4	45·9	$3{\cdot}64 \cdot 10^{-4}$

Tabelle 2. Im Vakuum geschmolzenes Elektrolyteisen.
Elektrolyt 0·870 norm. *NaOH*.

Art der Vorbehandlung	Mittel der Anfangsstromstärke i_0/cm²	Gesamtwiderstand W (Mittel)	W_0 berechnet	Porenwiderstand $w_p = w - w_0$ in Ohm	Freie Porenfläche $F_0 - F$ in cm²
F	0·0259	46·3	10·4	35·9	$4{\cdot}66 \cdot 10^{-4}$
M	0·0185	64·9	10·4	54·5	$3{\cdot}07 \cdot 10^{-4}$
00	0·0170	70·6	10·4	60·2	$2{\cdot}77 \cdot 10^{-4}$
P	0·0225	53·3	10·4	42·9	$3{\cdot}89 \cdot 10^{-4}$

Tabelle 3. Gewöhnliches Elektrolyteisen.
Elektrolyt 1·000 norm. Na_2SO_4.

Art der Vorbehandlung	Mittel der Anfangsstromstärke i_0/cm²	Gesamtwiderstand W (Mittel)	W_0 berechnet	Porenwiderstand $w_p = w - w_0$ in Ohm	Freie Porenfläche $F_0 - F$ in cm²
F	0·0251	35·9	31·0	4·9	$3{\cdot}40 \cdot 10^{-3}$
M	0·0200	45·1	31·0	14·1	$1{\cdot}78 \cdot 10^{-3}$
00	0·0139	60·4	31·0	29·4	$5{\cdot}67 \cdot 10^{-4}$
P	0·0200	45·1	31·0	14·1	$1{\cdot}78 \cdot 10^{-3}$

stände in den Poren w_p angegeben, aus welcher sich, wie in unserer früheren Arbeit angegeben, die freie Porenfläche nach der Formel

$$F_0 - F = \frac{\vartheta}{k w_p}$$

berechnen lässt, welche Werte in der 6. Spalte der Tabelle 1 bis 3 enthalten sind. In allen untersuchten Fällen liegt das Minimum der freien Oberfläche nicht bei den polierten, sondern bei den fein geschliffenen (00)-Elektroden vor.

Für die Berechnung der Porengrösse wurde der in der zitierten Arbeit ermittelte Mittelwert für den spezifischen Widerstand in den

Poren $\varkappa = 60 \cdot 10^{-4} \cdot \Omega^{-1}$ benutzt, der sich übrigens auch experimentell durch Rechnung des Oszillogramms (Fig. 5) nach dem Flächenbedeckungsgesetz ergibt. Für die Schichtdicke δ wurde der Mittelwert von 10^{-4} verwendet.

Der Widerstand der Deckschicht ergibt sich aus den Auftragungen der Werte für die Reststromstärke mit dem angelegten Potential durch Ermittlung der Steigung der so erhaltenen Stromspannungskurve. In der Fig. 10 sind sämtliche Stromspannungskurven für die 00 geschliffene Elektrode, in Fig. 11 für die polierte Oberfläche beim gewöhnlichen Elektrolyteisen betragen. Man sieht, dass auch diese Widerstände Schwankungen unterliegen, welche offenbar auf eine etwas verschiedene Dicke der natürlichen Oxydschicht zurückzuführen sind. So schwankt für die 00-Elektrode der so ermittelte Widerstand zwischen 11·78 und 14·27 Ohm. Um aus diesen Werten den Widerstand der Schicht selbst zu berechnen, muss von ihm der Widerstand der Kombination ohne natürliche Deckschicht abgezogen werden. Dieser Wert ist für normale Natronlauge als Elektrolyt direkt nicht zu ermitteln, da eine vollständige Aktivierung und Entfernung der natürlichen Deckschicht, wie sie in Natriumsulfatlösungen möglich ist[1]), hier ausgeschlossen ist. Der Widerstandswert für die Kombination lässt sich aber in folgender Weise sehr angenähert berechnen. Bei den Versuchen in Natriumsulfatlösung betrug der Widerstand der gesamten Anordnung nach Entfernung der natürlichen Oxyd-

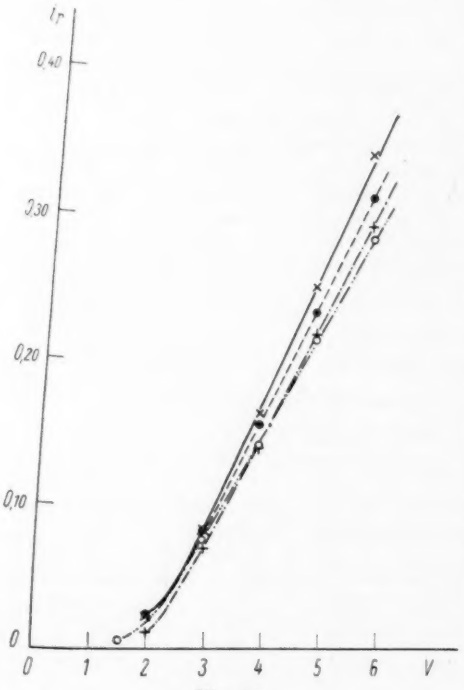

Fig. 10.

[1]) W. J. Müller und W. Machu, Zur Theorie der Passivitätserscheinungen. XI. Ber. Wien. Akad. **138**, 580 bis 598. 1929. Monatsh. Ch. **52**, 474ff. 1929.

schicht im Mittel aus sehr vielen Versuchen 31 Ohm. Da die Apparatur bei den Versuchen mit Natriumsulfatlösung genau dieselbe wie bei den vorliegenden Versuchen war, kann die gesamte Widerstandsänderung bei freier Oberfläche der Eisenelektroden nur auf die Änderung zufolge der verschiedenen Leitfähigkeiten von normaler Natriumsulfatlösung und normaler Natronlauge beruhen. Dieser Widerstand liegt aber der Hauptsache nach in der Verengerung der Strombahnen durch das 1 cm lange Stück des Gummischlauches der geschützten Elektrode. Der Widerstand des Stromkreises ausschliesslich der Zelle wurde zu 1·8 Ohm bestimmt. Für die Berechnung des Widerstandes der Anordnung samt der mit normaler Natronlauge gefüllten Zelle und Eisenelektrode als Anode gegenüber Platindrahtnetzkathode ergibt sich folgendes: Der ermittelte Widerstand der mit normaler Natriumsulfatlösung gefüllten Zelle war 31 Ohm, wovon also 29·2 Ohm auf die mit dem Elektrolyt gefüllte Zelle kamen. Es muss sich also der Widerstand der mit 0·870 normaler Natronlauge gefüllten Zelle umgekehrt wie die spezifischen Leitfähigkeiten von 1 norm. Natriumsulfatlösung und von 0·870 norm. Natronlaugelösung verhalten:

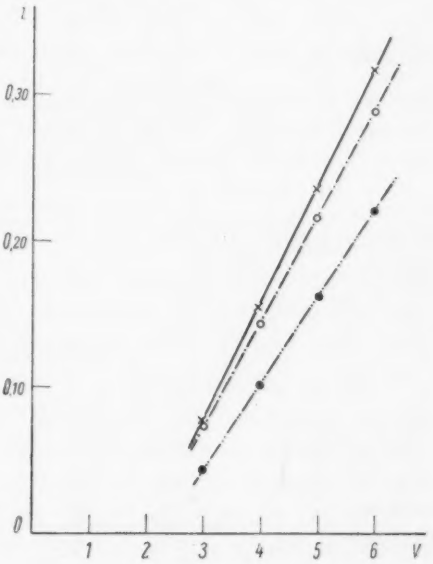

Fig. 11.

$$29{\cdot}2 : x = 1700 \cdot 10^{-4} : 500 \cdot 10^{-4}, \qquad x = 8{\cdot}6 + 1{\cdot}8 = 10{\cdot}4 \text{ Ohm}.$$

In den Tabellen 4 und 5 sind die mittleren Schichtwiderstände für das gewöhnliche und das im Vakuum geschmolzene Elektrolyteisen angegeben. Die schon in den Gesamtwiderständen auftretenden Differenzen treten hier natürlich verstärkt auf. Die Schichtwiderstände stimmen jedoch in der Grössenordnung untereinander überein. Ob die noch vorhandenen Differenzen in den Mittelwerten auf zufälligen Messfehlern oder auf einer systematischen Verschiedenheit beruhen, lässt sich auf Grund des vorliegenden Materials noch nicht sagen.

Tabelle 4. Gewöhnliches Elektrolyteisen. Elektrolyt 0·870 norm. *NaOH*.

Art der Vorbehandlung	Mittel des Gesamtwiderstandes W'	W_0 (berechnet)	Schichtwiderstand $w_s = w' - w_0$ in Ohm
F	14·93	10·4	4·5
M	13·34	10·4	2·9
00	13·28	10·4	2·9
P	15·11	10·4	4·7

Tabelle 5. Im Vakuum umgeschmolzenes Elektrolyteisen. Elektrolyt 0·870 norm. *NaOH*.

Art der Vorbehandlung	Mittel des Gesamtwiderstandes W'	W_0 (berechnet)	Schichtwiderstand $w_s = w' - w_0$ in Ohm
F	16·30	10·4	5·9
M	17·03	10·4	6·6
00	15·85	10·4	5·5
P	14·63	10·4	4·2

Zusammenfassung.

Durch die Aufnahme von Anfangsstromstärke und der Stromspannungskurven an verschieden mechanisch vorbereiteten Eisenelektroden wurde der Einfluss der Vorbehandlung auf das Verhalten der Deckschicht untersucht. Dabei wurde folgendes gefunden:

1. Die Porengrösse in der Deckschicht schwankt bei jeder Art der Behandlung sehr beträchtlich.

2. Die aus den Mittelwerten der Anfangsstromstärke bestimmte Porenfläche $F_0 - F$ ist am grössten bei grobgeschmirgelten (F) und feinpolierten (P)-Elektroden und zeigt bei mittelfein geschliffenen Elektroden (00) ein deutliches Minimum.

3. Der Widerstand der Deckschicht schwankt ebenfalls, jedoch weniger als die Porengrösse und ist von der Vorbehandlung so gut wie unabhängig, woraus hervorgeht, dass die natürliche Deckschicht das Eisen unabhängig von der makroskopischen Form der Oberfläche gleichmässig überzieht.

Das überraschende Ergebnis dieser Untersuchung ist jenes, dass die Porenfläche auf einer hochglanzpolierten Eisenelektrode zweifellos grösser ist als auf einer mittelfeingeschliffenen Elektrode, ein Ergebnis, das den gefühlsmässigen Erwartungen widerspricht.

Wien, im Juli 1932.

Neubestimmung thermischer Dissoziationsgleichgewichte von anorganischen Verbindungen. III[1]).

Bestimmung der Dissoziationsgleichgewichte von Calciumhydroxyd mittels Hochtemperaturvakuumwaage.

Von

Setsurô Tamaru und **Kengo Siomi.**

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 25. 7. 32.)

Das im Titel genannte Gleichgewicht wird experimentell oberhalb 405° von beiden Seiten erreicht und verhält sich durchaus normal. Bei niedrigeren Temperaturen schläft die Reaktion von beiden Seiten vor Erreichung des Gleichgewichts ein.

Einleitung.

Über den thermischen Zerfall des Calciumhydroxyds liegen bisher nur drei Untersuchungen vor, deren Ergebnisse aber stark voneinander abweichen. So erreicht der Zersetzungsdruck 1 Atm. nach LE CHATELIER[2]) bei 450° C, nach J. JOHNSTON[3]) bei 547° C und nach weitgehender Extrapolation von DRÄGERTS[4]) Messergebnissen bei etwa 510° C. Für den Grund dieser Unstimmigkeit gelten wohl dieselben Erwägungen, die schon bei unserer I. Mitteilung näher auseinandergesetzt worden sind, besonders aber der Umstand, dass sowohl die Reaktion der Bindung wie auch die der Entbindung im allgemeinen nur äusserst langsam vor sich geht und das Gleichgewicht schwerlich von beiden Seiten erreicht wird. Da die Hochtemperaturvakuumwaage für die genaue Ermittlung des Gleichgewichts besonders geeignet erscheint, so wurde die Bestimmung von neuem ausgeführt.

Apparatur, Arbeitsweise, Versuchsmaterial und Messgenauigkeit.

Die Apparatur und Arbeitsweise waren wesentlich die gleiche wie früher. Kleine Abänderung war dadurch nötig, dass das Apparatsystem in einem grossen Luftthermostat von verhältnismässig hoher Temperatur gehalten werden musste, um die Kondensation des Wasserdampfes innerhalb des Apparatsystems zu verhindern, und deshalb ohne Hahn und ohne Schliff gearbeitet werden musste. Die

[1]) S. TAMARU, K. SIOMI und M. ADATI, Z. physikal. Ch. (A) **157**, 447. 1931. S. TAMARU und K. SIOMI, Z. physikal. Ch. (A) **159**, 227. 1932. [2]) H. LE CHATELIER, C. r. **102**, 1243. 1886. [3]) J. JOHNSTON, Z. physikal. Ch. **62**, 330. 1908. [4]) LANDOLT-BÖRNSTEIN, Physikal.-chem. Tabellen, 5. Aufl., Bd. II, S. 1408. Diss., Berlin 1914.

Thermoelementeichung wurde auf die konstanten Schmelzpunkte: *Sb* (630·5° C), *Zn* (419·4° C) und *Cd* (320·9° C) bezogen. Bei der Messung von höheren Gleichgewichtsdrucken als etwa 50 mm (entsprechend etwa 400° C) wurde ein gutes Messergebnis durch Differentialmethode leicht erhalten, bei dem niedrigeren Druck aber war dies nicht mehr möglich und selbst bei der statischen Messmethode wichen die Messergebnisse je nach der Reaktionsrichtung stark voneinander ab, wie unten ausführlich angegeben wird.

Das benutzte Calciumhydroxyd wurde aus der gereinigten Calciumchloridlösung mittels Bariumhydroxydlösung niedergeschlagen, wie üblich gut gewaschen und auf die Reinheit geprüft. Das aus Carbonat durch thermische Dissoziation hergestellte Calciumoxyd erwies sich unbrauchbar, da es zu langsam das Wasser aufnahm.

Für die Messgenauigkeit von Temperatur, Druck und Gewicht gilt genau das früher Mitgeteilte.

Messergebnisse.

Im folgenden wollen wir zunächst Versuchsergebnisse nach der Differentialmethode angeben.

Wie aus Tabelle 1 ersichtlich ist, fängt die Messung an erst bei etwa 400° C ungenau zu werden. Der Dissoziationsdruck „ber." der Tabelle ist aus der empirischen Formel

$$\log p = -\frac{25000}{4{\cdot}575\,T} + 9{\cdot}830$$

Tabelle 1.

Versuch Nr.	Temperatur ° C	Zusammensetzung des festen Rückstands $\frac{CaO}{CaO + Ca(OH)_2}$	Dissoziationsdruck (gef.) mm *Hg* (auf 0° C korr.)	Reaktionsrichtung	Dissoziationsdruck (ber.) mm *Hg*	ΔT (ber. — g in Gra
1	501·4	0·755	598·6	Assoz. → Dissoz.	595·9	— 0·2
2	503·4	0·517	618·1	Dissoz. → Assoz.	621·3	+ 0·2
3	482·4	0·284	394·7	Assoz. → Dissoz.	396·0	+ 0·2
4	482·9	0·186	402·8	Dissoz. → Assoz.	400·4	— 0·4
5	461·3	0·741	245·6	Dissoz. → Assoz.	245·4	± 0·0
6	462·3	0·563	245·7	Assoz. → Dissoz.	251·2	+ 0·9
7	420·9	0·334	$94{\cdot}1_5$	Assoz. → Dissoz.	$90{\cdot}5_3$	− 1·5
8	420·9	0·493	$93{\cdot}9_4$	Dissoz. → Assoz.	$90{\cdot}5_3$	− 1·4
9	400·5—404·7	0·272	$54{\cdot}5_3$	Assoz → Dissoz.	55·4	+ 0·5
10	405·8—401·6	0·362	$54{\cdot}5_6$	Dissoz. → Assoz.	57·1	+ 1·6

berechnet und gibt den gefundenen Wert gut wieder, wie aus der letzten Spalte ersichtlich ist, wobei die Abweichung zwischen beiden Werten bequemlichkeitshalber in Temperaturskala ausgedrückt ist. Die Temperatur, bei der der Dissoziationsdruck 1 Atm. erreicht, liegt demnach bei 513·3° C.

Was den Dissoziationsdruck unterhalb etwa 400° C anbelangt, so lag der Sachverhalt nicht mehr so einfach, denn die Geschwindigkeit der Reaktion $Ca(OH)_2 \rightleftarrows CaO + H_2O$ verkleinerte sich dabei derart, dass die Reaktion oft praktisch stehen blieb und tagelang keine messbare Druck- und Gewichtsänderung hervorbrachte, obgleich das Reaktionssystem von der richtigen Gleichgewichtslage weit entfernt war. Bequemlichkeitshalber wird unten derjenige Druckwert als Enddruckwert bezeichnet, der so konstant blieb, dass die Gewichtsänderung bei der konstanten Ofentemperatur innerhalb 24 Stunden nicht grösser als etwa $^1/_{100}$ mg oder etwa 0·02 % des Eigengewichts war. In Tabelle 2 werden diese Reihen von Enddruckwerten angegeben, und zwar in der dritten Spalte die von der Assoziationsseite her erhaltenen, in der vierten die von der Dissoziationsseite her erhaltenen, in der fünften die Mittelwerte von den beiden und in der sechsten die berechneten Werte des Gleichgewichtsdruckes, die von der oben genannten empirischen Formel erhalten wurden. Der allgemeine Sachverhalt wird noch durch Fig. 1 veranschaulicht, wobei wir neben allen gefundenen Enddruckwerten noch die Angaben von anderen Autoren mit aufnehmen.

Tabelle 2[1]).

Versuch Nr.	Temperatur °C	Enddruckwerte von		Mittelwert von beiden	Gleichgewichtsdruck (ber.) mm	Zusammensetzung des festen Rückstandes $\frac{CaO}{CaO + Ca(OH)_2}$	
		Assoziationsrichtung mm	Dissoziationsrichtung mm			Assoziationsversuch	Dissoziationsversuch
11	385·8	(40·3)	$26·1_4$	33·2	33·1	—	0·295
12	374·2	(31·6)	15·1	23·3	24·0	—	0·583
13	364·6	$25·0_1$	(9·6)	17·3	17·4	0·203	—
14	361·4	(24·8)	8·7	16·4	15·9	—	0·391
15	346·6	16·8	(4·3)	10·5	10·0	0·807	—
16	313·4	7·7	—	—	3·2	0·098	—

[1]) Die eingeklammerten Zahlen wurden durch Inter- bzw. Extrapolation erhalten.

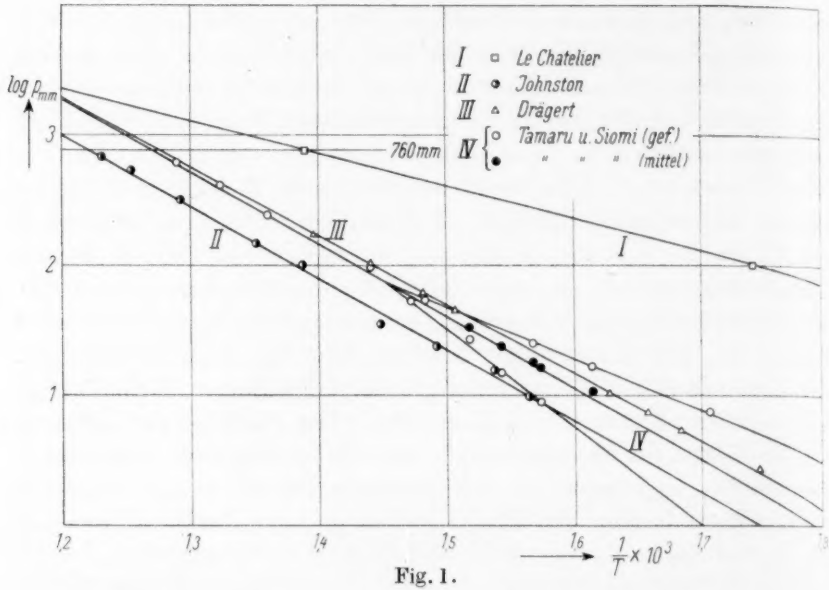

Fig. 1.

Bei näherer Betrachtung von den Versuchsergebnissen finden wir zwei beachtenswerte Punkte: Erstens liegen die Enddruckwerte der beiden Reihen unterhalb etwa 400° C auf je einer Geraden im log p-$\frac{1}{T}$-Diagramm, und zweitens liegen die Mittelwerte der Enddruckwerte der beiden Reihen fast genau auf der durch die empirische Formel dargestellten Linie. Dies hat ohne Zweifel einen engen Zusammenhang mit der Beobachtung, dass die Reaktionsgeschwindigkeit im untersuchten Temperaturbereich in beiden Reaktionsrichtungen in allen Fällen fast genau gleichgross war, solange der Druckabstand von der Gleichgewichtslage konstant gehalten wurde. Das Erscheinen zweier wohldefinierten Geraden auf dem log p-$\frac{1}{T}$-Diagramm zeigt nichts anderes als dass die Gleichgewichtswerte, die lediglich von der einen Reaktionsrichtung ermittelt worden sind, nicht immer richtig sind, auch wenn sie im log p-$\frac{1}{T}$-Diagramm eine Gerade darstellen und selbst wenn ein Punkt auf der Geraden von beiden Seiten des Gleichgewichts erreicht und deshalb einwandfrei bewiesen worden ist, da ohne einen zweiten einwandfreien Gleichgewichtspunkt die richtige Gerade nicht festzustellen ist. Dies ist besonders wertvoll, um die grossen Abweichungen der Angaben von vielen Autoren

über den Zersetzungsdruck von Magnesiumhydroxyd und Magnesiumcarbonat zu erklären, weil das Gleichgewicht dabei wegen der kleinen Reaktionsgeschwindigkeit nicht von der Assoziationsseite erreicht werden kann und man sich meistens damit begnügt, entweder die Temperatur, bei der die Dissoziation beginnt, oder den Druck, bei dem die Dissoziation praktisch stehen bleibt, festzustellen.

Vergleicht man unsere Messergebnisse mit denen von anderen Autoren, so findet man, dass die unserigen am besten mit den DRÄGERTschen stimmen, und dass die von JOHNSTON auf dem $\log p$-$\frac{1}{T}$-Diagramm ungefähr parallel zu den unserigen liegen. Dass der Dissoziationsdruck von der Zusammensetzung der festen Phase vollständig unabhängig ist, zeigt sich auch aus der Tabelle sehr deutlich.

Thermodynamisches.

Die Bildungswärme des Calciumhydroxyds aus Kalk und flüssigem Wasser bei gewöhnlicher Temperatur wurde von BERTHELOT[1]) zu 15·10 kcal, von THOMSEN[2]) zu 15·54 kcal, von DRÄGERT[3]) zu 15·175 kcal und von KOHLSCHÜTTER und FEILKNECHT[4]) zu 15·29 kcal gefunden. Die spezifische Wärme von Wasserdampf bei den Versuchstemperaturen und dem entsprechenden Gleichgewichtsdruck lässt sich aus Daten nach KNOBLAUCH und RAISCH[5]) entnehmen; sie ist übrigens praktisch gleichgross wie diejenige unter konstantem Minderdruck bei der entsprechenden Versuchstemperatur. Die spezifische Wärme von Kalk bei der Versuchstemperatur ist auch bekannt[6]). Die des Calciumhydroxyds ist von verschiedenen Autoren[6]) bei tiefen Temperaturen gemessen worden, diejenigen bei höheren Temperaturen sind allerdings unbekannt. Wir bedienten uns deshalb der Annahme von LEWIS und GIBSON[7]) und nahmen dabei $n = 0{\cdot}800$, $\log \Theta = 2{\cdot}16$ an, da diese alle bekannten Beobachtungswerte von der spezifischen Wärme des Stoffs sehr gut wiedergeben. Wir stellen diese in Tabelle 3 zusammen.

Bei der Berechnung der Wärmetönung der Reaktion $CaO + H_2O = Ca(OH)_2$ in der letzten Spalte der Tabelle ist die Messung von THOMSEN zugrunde gelegt und auf die Reaktion des dampfförmigen

[1]) BERTHELOT, Thermochemie II. 1897. [2]) THOMSEN, Untersuchungen III. 1883. [3]) DRÄGERT, loc. cit. [4]) KOHLSCHÜTTER und FEILKNECHT, Act. Helv. 6. 359. 1923. [5]) LANDOLT-BÖRNSTEIN, Physikal.-chem. Tabellen, 5. Aufl., Bd. II, S. 1276. 1923. [6]) LANDOLT-BÖRNSTEIN, Physikal.-chem. Tabellen, 5. Aufl., Bd. II, S. 1253. 1923. [7]) G. N. LEWIS und M. RANDALL, Thermodynamics and the free Energy of Chemical substances, S. 76. 1923.

Tabelle 3.

Temperatur °C	$Cp\ CaO$	$Cp(H_2O)$	$Cp(CaO+H_2O)$	$Cp(Ca(OH)_2)$	Wärmetönung (kcal), (ber.)
0	9·95	8·21	18·16	19·6	26·21
100	11·02	8·26	19·28	23·25	25·94
200	11·56	8·33	19·89	25·4	25·47
300	11·86	8·51	20·37	26·5	24·92
400	12·00	8·78	20·78	27·1	24·33
500	12·12	9·10	21·22	27·65	23·76

Wassers umgerechnet. Diese Wärmetönung fällt etwas zu klein aus im Vergleich zu der, welche die schon genannte dreigliedrige empirische Formel verlangt. Der Grund wird wohl darin zu suchen sein, dass die spezifische Wärme des Calciumhydroxyds viel zu weit extrapoliert wurde und deshalb zu ungenau ausgefallen ist.

Zusammenfassung.

Das Gleichgewicht der Reaktion $CaO+H_2O=Ca(OH)_2$ wurde mittels einer Hochtemperaturvakuumwaage sorgfältig ermittelt und in Zusammenhang mit der Wärmetönung der Reaktion und ihrer Temperaturabhängigkeit näher diskutiert. Es wurde experimentell gezeigt, dass

1. der Dissoziationsdruck von der Zusammensetzung des festen Rückstands unabhängig ist,

2. die gefundenen Druckwerte denen von Drägert am nächsten stehen,

3. die Temperatur, bei der der Dissoziationsdruck 1 Atm. erreicht, bei 513° C liegt,

4. bei niedrigeren Temperaturen die Reaktion stehen bleibt und den Anschein hat, als ob eine richtige Gleichgewichtslage erreicht worden sei, und diese scheinbaren aber unrichtigen Gleichgewichtswerte im $\log p$-$\frac{1}{T}$-Diagramm auch eine Gerade darstellen. Daraus ist ersichtlich, dass der Gleichgewichtswert nur dann als richtig gilt, wenn er von beiden Seiten des Gleichgewichts erreicht worden ist.

Der Hattori-Hôkôkwai-Stiftung sind wir für Gewährung der Mittel zum Dank verpflichtet.

Tokio-Ookayama, Physikal.-chem. Laboratorium der Techn. Hochschule.
Mai 1932.

Dehnungsdoppelbrechung von Kolloiden in Lösung.

Von

Werner Kuhn.

(Aus dem Physikal.-chem. Institut der Technischen Hochschule Karlsruhe.)

(Eingegangen am 26. 7. 32.)

Es wird gezeigt, dass längliche, zunächst optisch isotrope Teilchen, die bei Belastung durch Zug oder Druck doppelbrechend werden, beim Suspendieren in einer Lösung, in der ein Strömungsgefälle existiert, zu einer beobachtbaren Doppelbrechung Anlass geben. Der berechnete Effekt stimmt im Falle von Kautschuk, Polystyrol und Gelatine mit der tatsächlich beobachteten Strömungsdoppelbrechung annähernd überein. Es wird auf den Zustand geschlossen, in dem diese Stoffe in Lösung zugegen sein müssen.

In einer kürzlich erschienenen Arbeit[1]) wurde gezeigt, dass die Strömungsdoppelbrechung, die an Solen aus natürlich doppelbrechenden Stäbchen beobachtet wird, verstanden werden kann aus der Beeinflussung der Teilchenorientierung durch die Flüssigkeitsströmung einerseits, durch die Brownsche Drehbewegung der Teilchenachsen andererseits. Es ergab sich, dass das Ergebnis dieser Wechselwirkung die Orientierungs-Strömungsdoppelbrechung, auf die Grösse, namentlich auf die Länge der Teilchen schliessen lässt. Auf Grund derselben Vorstellung wurden Beziehungen zur Viscosität erhalten.

Die (scheinbare) Eigendoppelbrechung der Teilchen auf Grund der Strömungsdoppelbrechung.

Eine für diese Betrachtung wesentliche Grösse war der Grad der Doppelbrechung, der sich bei der Lösung einstellen müsste, wenn die Achsen sämtlicher suspendierter Teilchen parallel gerichtet würden. Bei Paraffinöl haben wir diese Grösse, die wir mit $N \cdot (\alpha_1 - \alpha_2)$ bezeichnet hatten, näherungsweise gleich der Doppelbrechung von festem Paraffin angesetzt. In anderen Fällen, so z. B. bei Styrollösungen haben wir sie, unter teilweiser Benutzung einer Berechnung von P. Boeder[2]), aus dem Verlauf der Strömungsdoppelbrechung selber bestimmt.

Ist nun G das von den suspendierten Teilchen pro Kubikzentimeter Lösung eingenommene Volumen, so ist offenbar:

$$\frac{N(\alpha_1 - \alpha_2)}{G} = n_\alpha - n_\gamma \qquad (1)$$

[1]) W. Kuhn, Z. physikal. Ch. (A) **161**, 1. 1932, im folgenden zitiert als loc. cit. I. [2]) P. Boeder, Z. Physik **75**, 258. 1932.

die Doppelbrechung, die zu beobachten wäre, wenn der suspendierte Stoff orientiert, in Substanz vorliegen würde. $n_\alpha - n_\gamma$ ist also die Anisotropie der reinen Substanz.

Dies gilt natürlich nur, wenn die beobachtete Doppelbrechung im wesentlichen auf der Eigendoppelbrechung der orientierten Teilchen beruht, wenn also die sogenannte Formdoppelbrechung = Stäbchendoppelbrechung zu vernachlässigen ist. Dies ist bei den nachfolgenden Beispielen des Polystyrols und Kautschuks der Fall; die Strömungs- und Dehnungsdoppelbrechung hat nämlich das umgekehrte Vorzeichen wie eine eventuelle Stäbchendoppelbrechung.

Wenn man nun aus den Werten von G und von $N(\alpha_1 - \alpha_2)$ die Eigendoppelbrechung berechnet, so erhält man auf Grund der schon loc. cit. I benutzten Daten von SIGNER[1]) z. B. die folgenden Werte:

	G	$N(\alpha_1 - \alpha_2)$	$n_\alpha - n_\gamma$
Paraffinöl	1·00	0·048	0·048
Polystyrol ($M = 4500$	0·50	$1{\cdot}8 \cdot 10^{-6}$	$3{\cdot}6 \cdot 10^{-6}$
Polystyrol ($M = 200000$) . .	0·085	$0{\cdot}91 \cdot 10^{-6}$	$11 \cdot 10^{-6}$
Kautschuk	0·034	$0{\cdot}36 \cdot 10^{-6}$	$10{\cdot}6 \cdot 10^{-6}$
Acetylcellulose ($2^1/_2$ Acetat)	0·033	$2{\cdot}6 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-4}$
Äthylcellulose	0·03	$6 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-4}$
V_2O_5	—	—	$\sim 1{\cdot}3$

Es fällt auf, dass die aus der Strömungsdoppelbrechung erschlossene Eigendoppelbrechung für Kautschuk und Polystyrol merkwürdig niedrig ausfällt. Die Einzelteilchen dieser Stoffe müssten optisch nahezu isotrop sein. Die meisten anorganischen und organischen Stoffe haben Werte der Eigendoppelbrechung $n_\alpha - n_\gamma$ von 1 bis 10^{-2}. Für gelbes Licht gilt z. B. bei Kalkspat $n_\alpha - n_\gamma = 0{\cdot}17$, bei Quarz $n_\alpha - n_\gamma = 0{\cdot}01$. Es darf schon gelegentlich vorkommen, dass die Doppelbrechung eines Kristalls erheblich kleiner wird als es der Regel entspricht; aber es wäre merkwürdig, wenn gerade Kautschuk und Polystyrol eine wohl definierte, aber 10000- bis 100000mal kleinere Doppelbrechung besitzen würden als verwandte Stoffe.

Wenn man Kautschuk einer Belastung von etwa 10 kg/cm² unterwirft, erhält man[2]) eine Dehnungsdoppelbrechung $n_\alpha - n_\gamma = 10^{-3}$, also bereits 100mal mehr als nach obiger Tabelle auf Grund der Strömungsdoppelbrechung anzusetzen war. Diese

[1]) R. SIGNER, Z. physikal. Ch. (A) **150**, 257. 1930. [2]) W. C. VAN GEEL und J. G. EYMERS, Z. physikal. Ch. (B) **3**, 240. 1929.

Dehnungsdoppelbrechung muss, wie das Auftreten von Punktinterferenzen (Röntgenuntersuchung) am gedehnten Kautschuk zeigt, im wesentlichen von einer bei der Dehnung erfolgenden Orientierung der Moleküle herrühren. Die einer vollständigen Orientierung der Moleküle im Kautschuk entsprechende Doppelbrechung (die bei Belastung mit 10 kg/cm² noch nicht erreicht ist) dürfte also tatsächlich in die Grössenordnung $n_\alpha - n_\gamma =$ etwa 10^{-2} hineinfallen, die wir vorhin als für organische Stoffe normal bezeichnet hatten. Dagegen ergibt sich, dass offenbar im gelösten Kautschuk die Moleküle des Einzelteilchens schlecht oder gar nicht ausgerichtet sind.

Dehnungsdoppelbrechung der Teilchen im strömenden Sol.

Durch die nachfolgende Betrachtung soll nun gezeigt werden, dass tatsächlich die bei Kautschuk- und Polystyrollösungen beobachtete Strömungsdoppelbrechung völlig verstanden werden kann, wenn man annimmt, dass die in Lösung befindlichen Teilchen an und für sich optisch isotrop sind und erst doppelbrechend werden unter dem Einfluss der Zug- und Druckkräfte, denen sie im Strömungsgefälle ausgesetzt sind. Dabei wird zur Berechnung der unter einer gegebenen Zugkraft am gelösten Teilchen entstehenden Dehnungsdoppelbrechung dieselbe Konstante benutzt, wie sie bei der Dehnungsdoppelbrechung des nichtgelösten Kautschuks gemessen ist. Wir werden also ansetzen, dass bei Belastung eines Stäbchens mit 1 kg/cm² eine Doppelbrechung von $n_\alpha - n_\gamma = 10^{-4}$ erzwungen wird, bei Belastung mit 1 Dyn/cm² also eine Doppelbrechung $\varepsilon_1 - \varepsilon_2 = 10^{-10}$.

Beim Kautschuk ist, soviel mir bekannt, ein Vergleich der mechanischen Doppelbrechung an der lösungsmittelfreien Substanz und am gequollenen System nicht durchgeführt; dafür liegen Angaben über verschieden stark gequollene Gelatine vor. Durch Umrechnung der Angaben von A. Leick[1]) erhält man:

Konzentration an Gelatine in Proz.	$(\varepsilon_1 - \varepsilon_2) \cdot 10^9$
10	1·7
18·6	0·89
30	0·81
32	0·72
45	0·75

[1]) A. Leick, Ann. Physik **14**, 139. 1904.

Die Doppelbrechung eines Gelstäbchens, das aus 10 % iger Gelatine besteht, ist also bei gleicher Belastung grösser als die eines Stäbchens aus 45 % iger Gelatine. Die mechanische Doppelbrechung des gequollenen Systems steigt etwas mit dem Grade der Quellung. Wir können also annehmen, dass wir auf Grund der Daten über lösungsmittelfreie Stoffe die Doppelbrechungseffekte eher unter- als überschätzen.

Es war nun loc. cit. I gezeigt worden, dass ein stäbchenförmiges Teilchen von der Länge s, dessen Längsachse mit der Strömungsrichtung in der Flüssigkeit einen Winkel ϑ einschliesst[1]), bei Vorhandensein eines Strömungsgefälles q auf Zug beansprucht wird. Am Teilchenmittelpunkt war die Kraft:

$$\mathfrak{K} = \frac{3}{16}\pi\eta q s^2 \sin\vartheta\cos\vartheta. \tag{2}$$

Für einen Punkt des Teilchens, der vom Zentrum um den Abstand y_1 $\left(\leq \frac{s}{2}\right)$ entfernt liegt, wird die Zugkraft in analoger Weise:

$$\int_{y=y_1}^{\frac{s}{2}} \frac{6\pi\eta a}{4a}\sin\vartheta\cos\vartheta \; y\,dy = \frac{3\pi\eta q}{4}\left(\frac{s^2}{4} - y_1^2\right)\sin\vartheta\cos\vartheta.$$

Im Mittel über das ganze Teilchen wird also:

$$\overline{\mathfrak{K}} = \frac{1}{\frac{s}{2}}\int_0^{\frac{s}{2}}\left(\frac{s^2}{4} - y^2\right)dy \cdot \frac{3\pi\eta q}{4}\sin\vartheta\cos\vartheta = s^2\frac{\pi\eta q}{8}\sin\vartheta\cos\vartheta.$$

Hat das Teilchen den Durchmesser d, so ist also die Kraft pro Quadratzentimeter, bereits gemittelt über das ganze Teilchen:

$$\overline{P} = \frac{4\,\mathfrak{K}}{\pi d^2} = \frac{s^2}{2d^2}\eta q\sin\vartheta\cos\vartheta. \tag{3}$$

Da die Kraft in Richtung der Teilchenachse wirkt, und bei einer Grösse von 1 Dyn/cm² eine Doppelbrechung $\Delta n = \varepsilon_1 - \varepsilon_2$ erzeugt, entsteht also unter Wirkung der Spannung P eine Dehnungsdoppelbrechung (bzw. Kompressionsdoppelbrechung) von der Richtung ϑ und von der Grösse

$$\Delta n = (\varepsilon_1 - \varepsilon_2)\frac{s^2}{2d^2}\eta q\sin\vartheta\cos\vartheta. \tag{4}$$

Man erkennt, dass diese Doppelbrechung am grössten wird für $\vartheta = \frac{\pi}{4}$ und symmetrisch dazu beiderseits kleiner wird. Es wird hier

[1]) Genau wie loc. cit. I wird auch hier die ebene Bewegung des Teilchens im Strömungsfeld betrachtet.

schon ohne Annahme einer Vorzugsorientierung der Teilchenachsen, also bei kleinem Strömungsgefälle, eine Doppelbrechung unter 45° zur Strömungsrichtung zu beobachten sein, indem die Teilchen mit $\vartheta = 0°$ und $\vartheta = 90°$ keine Doppelbrechung zeigen, die mit $\vartheta = 45°$ eine maximale und die mit ϑ zwischen 90° und 180° eine Doppelbrechung umgekehrten Vorzeichens.

Die Grösse des zu beobachtenden Effekts erhält man leicht in folgender Weise:

Ist die Zahl der Teilchen, deren Achsenrichtung im Winkelbereich ϑ bis $\vartheta + d\vartheta$ liegen, gleich $\varrho(\vartheta)\, d\vartheta$, so geben diese zur Doppelbrechung in Richtung ϑ den Beitrag:

$$d(\gamma_1 - \gamma_2) = \varrho(\vartheta) d\vartheta \cdot \frac{\pi d^2}{4} s \frac{s^2}{2 d^2} \eta q (\varepsilon_1 - \varepsilon_2) \sin\vartheta \cos\vartheta$$
$$= \varrho(\vartheta) \frac{s^3}{8} (\varepsilon_1 - \varepsilon_2) \pi \eta q \sin\vartheta \cos\vartheta \, d\vartheta,$$

indem pro Kubikzentimeter Lösung ein Volumen von der Grösse $\varrho(\vartheta) d\vartheta \cdot \frac{\pi d^2}{4} s$ die Doppelbrechung (4) besitzt.

Es ist interessant, dass demnach der Doppelbrechungsbeitrag eines Stäbchens nur von der Länge s, nicht von der Dicke abhängt. Ein ähnliches Ergebnis war früher (loc. cit. I) für den Reibungswiderstand eines Stäbchens festgestellt worden. Für die Doppelbrechung in Richtung ψ wird der Beitrag (vgl. den Ansatz loc. cit. I, S. 6):

$$d(\gamma_1 - \gamma_2) = \varrho(\vartheta) \frac{s^3}{8} (\varepsilon_1 - \varepsilon_2) \pi \eta q \sin\vartheta \cos\vartheta [\cos^2(\vartheta - \psi) - \sin^2(\vartheta - \psi)] d\vartheta. \quad (5)$$

Für schwaches Strömungsgefälle können wir nach dem obigen $\varrho(\vartheta) = \text{const} = \frac{N}{2\pi}$ setzen (vgl. loc. cit. I, S. 16) (N = Anzahl der Teilchen pro Kubikzentimeter); ausserdem $\psi = \frac{\pi}{4}$. Wir erhalten die beobachtbare Doppelbrechung durch Integration:

$$\gamma_1 - \gamma_2 = \int_0^{2\pi} \frac{d(\gamma_1 - \gamma_2)}{d\vartheta} d\vartheta = \frac{N s^3}{32} (\varepsilon_1 - \varepsilon_2) \pi \eta q = G \frac{s^2}{d^2} \frac{\eta q}{8} (\varepsilon_1 - \varepsilon_2). \quad (6)$$

Hiernach kann man also, wenn die Doppelbrechung in einem gegebenen Strömungsgefälle q gemessen ist, auf das Verhältnis $\frac{s}{d}$ von Teilchenlänge zu Dicke schliessen, wenn die Proportionalitätskonstante $(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)$ der Dehnungsdoppelbrechung bekannt ist. G in (6) bedeutet wie früher das vom gelösten Stoff pro Kubikzentimeter Lösung beanspruchte Volumen. Bei schwachem Strömungsgefälle wäre also $\gamma_1 - \gamma_2$ proportional q.

Bedeutung der Brownschen Bewegung bei Doppelbrechung und Viscosität.

Da diese Doppelbrechung schon unter der Voraussetzung $\varrho(\vartheta) = \text{const}$, also bei sehr starker Brownscher Bewegung erhalten wird, hat sie mit einer Teilchenorientierung noch gar nichts zu tun[1]); erst bei grösserem Strömungsgefälle würde eine fortschreitende Orientierung der Teilchenachsen, zuerst wieder unter 45°, später parallel zur Strömungsrichtung erfolgen. Bei sehr grossem q wird $\varrho(\vartheta)$ in (5) am grössten für kleine ϑ-Werte und dies hat wegen des Faktors $\sin\vartheta \cdot \cos\vartheta$ bei der Integration nach (6) zur Folge, dass $\gamma_1 - \gamma_2$ langsamer als proportional q ansteigt[2]), in analoger Weise, wie es bei der Orientierungs-Strömungsdoppelbrechung der Fall war (loc. cit. I). Hieraus erklärt sich, dass die in Kautschuklösungen beobachtete Doppelbrechung formell durch die für Orientierungsdoppelbrechung gültigen Formeln dargestellt werden konnte (Boeder, loc. cit.), obwohl es sich hier in Wirklichkeit um Dehnungsdoppelbrechung handeln dürfte[3]).

[1]) Im Gegensatz zu der loc. cit. I behandelten Orientierungs-Strömungsdoppelbrechung, welche bei schwachem Strömungsgefälle ebenfalls unter 45° zur Strömung gerichtet ist.

[2]) Im Grenzfall, dass die Teilchen so gross sind, dass die Brownsche Bewegung neben den Strömungskräften zu vernachlässigen ist, hätte man $\varrho(\vartheta)$ aus (8) in (5) und (6) einzusetzen. Für den Fall sehr langer Teilchen ($s \gg d$) wird dann ψ sehr klein und

$$\gamma_1 - \gamma_2 = G\frac{s}{d}\frac{\eta_i q}{2}(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)\psi. \tag{6a}$$

Es ist möglich, dass dieser Fall bei Ovoglobulin verwirklicht ist, wo nach den Untersuchungen von G. Boehm und R. Signer (Helv. chim. Acta **14**, 1370. 1931) die Doppelbrechung praktisch mit der Strömungsrichtung übereinstimmt ($\psi \simeq 0$) und dabei proportional q anwächst, wie es in (6a) gefordert wird. Auf jeden Fall ist hier eine gewöhnliche Orientierungsdoppelbrechung ausgeschlossen, da diese bei Erreichung von $\psi = 0$ nicht mehr wachsen könnte. Hier wäre also der Schluss auf sehr lange dehnbare Teilchen gerechtfertigt; ihre Mindestlänge müsste auf Grund der loc. cit. I gegebenen Orientierungstheorie etwa $3 \cdot 10^{-4}$ cm sein. Diese Zahl ist in der Weise erhalten, dass die für die Güte der Orientierung massgebende Grösse $\frac{q}{D} = \frac{q}{8kT}\pi\eta_i s^3$ [vgl. loc. cit. I, Gleichung (30), (29) und (19a)] für ein Strömungsgefälle $q = 100\,\text{sec}^{-1}$ noch als gross, beispielsweise gleich 100 angesetzt wird.

[3]) Umgekehrt können darum die loc. cit. I abgeleiteten Formeln weiter als vorläufige Näherungen zur Bestimmung der Teilchenlänge s im Falle der Dehnungsdoppelbrechung verwendet werden, weil die Teilchenorientierung in beiden Fällen in ähnlicher Weise die Richtung der zu beobachtenden Doppelbrechung bestimmt. Es sei bei dieser Gelegenheit richtig gestellt, dass die Teilchenlänge s für

Die Frage, ob in einem gegebenen Fall Orientierungsdoppelbrechung oder Dehnungsdoppelbrechung vorliegt, kann also nicht aus Winkelabhängigkeit und relativem Verlauf der Doppelbrechung entschieden werden. Sie muss auf Grund der absoluten Grösse der Doppelbrechung und der an der trockenen oder gequollenen Substanz beobachtbaren mechanischen Doppelbrechung bzw. Eigendoppelbrechung beurteilt werden.

Die Tatsache, dass die optische Hauptschwingungsrichtung zunächst unter 45° zur Strömungsrichtung orientiert ist, wird wesentlich dadurch bedingt, dass die Brownsche Achsenbewegung bei kolloiden Dimensionen der Teilchen so heftig ist, dass eine merkliche Orientierung der Achsen nicht eintritt.

Im Grenzfall, dass umgekehrt die Brownsche Bewegung gegenüber dem orientierenden Einfluss der Flüssigkeitsströmung zu vernachlässigen wäre, würde man einen konstanten von Strömungsgefälle nicht mehr weiter abhängigen Grad der Orientierung mit $\psi = 0$ erhalten. Umgekehrt darf man aus der Tatsache $\psi = 45°$ schliessen, dass für die bisher untersuchten kolloiden hochmolekularen Stoffe die Annahme $\varrho = \frac{N}{2\pi} = \text{const}$ erfüllt ist. Insbesondere dürfte dies bei Viscositätsmessungen der Fall sein, wo das Strömungsgefälle sehr klein ist, wenn einige Kubikzentimeter Flüssigkeit Minuten brauchen, um durch eine Kapillare hindurchzufliessen. Das Argument ist wichtig für die Beurteilung der Viscosität von Lösungen.

Unter der Annahme $\varrho(\vartheta) = \text{const}$ (starke Brownsche Bewegung) wurde nämlich loc. cit. I für die Viscosität der Näherungsausdruck

$$\eta = \eta_0 \left(1 + 2{\cdot}5\, G + \frac{1}{16} G \frac{s^2}{d^2}\right) \tag{7}$$

erhalten, also für grosses Verhältnis $\frac{s}{d}$ (sehr lange Teilchen) ein Anstieg proportional $\frac{s^2}{d^2}$.

Bei Vernachlässigung der Brownschen Achsenbewegung würde sich ein Ellipoid mit den Achsen s und d in der durch Strömungsgefälle und Strömungsrichtung definierten Ebene mit einer

Kautschuk auf Grund der loc. cit. I S. 28 angegebenen Daten nicht gleich $2{\cdot}6 \cdot 10^{-7}$, sondern gleich $2{\cdot}6 \cdot 10^{-5}$ ist. Ebenso sollen die Werte für Acetylcellulose und Äthylcellulose $3{\cdot}8 \cdot 10^{-5}$ bzw. $1{\cdot}1 \cdot 10^{-5}$ heissen. Genauere Formeln zur Berechnung der Teilchengrösse bei teilweiser Orientierung ($\psi \neq 45°$) im Falle der Dehnungsdoppelbrechung sind leicht zu erhalten und sollen demnächst angegeben werden.

Geschwindigkeit $\vartheta' = \frac{s^2 \sin^2\vartheta + d^2\cos^2\vartheta}{s^2 + d^2}$ drehen, was zur Folge hätte, dass

$$\varrho(\vartheta) = \frac{d \cdot s}{s^2 \sin^2\vartheta + d^2\cos^2\vartheta} \tag{8}$$

würde[1]).

Auf Grund der schon loc. cit. I benutzten Beziehung zur Berechnung der durch die suspendierten Teilchen bewirkten zusätzlichen Reibung:

$$E_R = \int_0^{2\pi} \pi\eta_0 q^2 \frac{s^3}{8} \varrho(\vartheta) \sin^2\vartheta \cos^2\vartheta \, d\vartheta \tag{9}$$

erhält man dann durch Integration für den Reibungsbeitrag (für $s \gg d$) als grössten Term:

$$\eta = \eta_0 \left(1 + G \frac{\pi}{2} \frac{s}{d}\right). \tag{10}$$

Man findet also bei Vernachlässigung der Brownschen Bewegung ein Reibungsglied proportional $\frac{s}{d}$. Auf Grund der benutzten Näherungen ist der Faktor $\frac{\pi}{2}$ als etwas zu gross auszusehen (vgl. loc. cit. I, S. 24, Anm. 1).

Bei den Viscositätsbetrachtungen, die von Eisenschitz[2]) angestellt worden sind, wurde nun (auf unsere Ansätze reduziert) die Formel (8) für $\varrho(\vartheta)$ verwendet. Jene Berechnung enthält also die Annahme, dass die Bewegung und Richtungsverteilung der Teilchenachsen nur durch die Flüssigkeitskräfte, nicht durch die Brownsche Bewegung beeinflusst wird und Eisenschitz erhält auch tatsächlich bei seiner hydrodynamischen Durchrechnung die für diese Annahme charakteristische Proportionalität der Reibung mit $\frac{s}{d}$. Die Formel von Eisenschitz ist infolgedessen nur bei grossen Teilchen anwendbar, deren Brownsche Bewegung im Viscositätsversuch zu vernachlässigen ist. Bei allen bisher untersuchten Kolloiden ist der andere Grenzfall verwirklicht, welcher zur Beziehung (7) führt[3]).

---

[1]) Vgl. loc. cit., S. 6, wo die Berechnung für ein analoges Beispiel durchgeführt wurde. [2]) R. Eisenschitz, Z. physikal. Ch. (A) **158**, 78. 1931. [3]) Anmerkung bei der Korrektur: Wie eine inzwischen erfolgte briefliche Korrespondenz gezeigt hat, wird auch von Eisenschitz unter der Annahme $\varrho(\vartheta) = \text{const}$ bei der hydrodynamisch strengen Berechnung eine mit (7) praktisch übereinstimmende Beziehung erhalten. Es ist also in diesem Punkte von beiden Seiten Übereinstimmung erzielt.

Anwendung auf die Erfahrung und Beziehung zu andern Untersuchungsmethoden.

Um zu prüfen, ob bei Kautschuk und Polystyrol die beobachtete Strömungsdoppelbrechung eine Dehnungsdoppelbrechung sein kann, soll nun Formel (6) auf Beobachtungen, die von R. SIGNER[1]) an diesen Stoffen gemacht worden sind, angewendet werden: Man hat für 0·5 mol. Kautschuk in C_6H_6 ($G = 0{\cdot}034$):

$$\frac{\gamma_1 - \gamma_2}{q} = 10^{-8}; \quad \eta \simeq 10; \quad \frac{s^2}{d^2} = \frac{\gamma_1 - \gamma_2}{q} \frac{8}{\eta} \frac{1}{G(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)} = 2{\cdot}35 \cdot 10^3; \quad \frac{s}{d} = 48.$$

Zum Vergleich sei $\frac{s}{d}$ mittels der Formel (7) aus Viscositätsuntersuchungen an Kautschuklösungen angegeben: Nach STAUDINGER und BONDY[2]) ist $\frac{\eta}{\eta_0} - 1$ für eine 0·01 mol. Lösung ($G = 6{\cdot}8 \cdot 10^{-4}$) in Benzol = 0·157, woraus $\frac{s}{d} = 65$.

Die analoge Betrachtung ergibt bei den Polystyrolen auf Grund der Daten von SIGNER (loc. cit.)

1. Aus der Strömungsdoppelbrechung:

		$\frac{\gamma_1 - \gamma_2}{q}$	η	G	$\frac{s}{d}$
Polystyrol vom Mol.-Gew.	4500	$4{\cdot}5 \cdot 10^{-10}$	0·467	0·5	12
„ „ „ „	200000	$240 \cdot 10^{-10}$	5	0·085	67

2. Aus der Viscosität (in verdünnter Lösung) für dieselben Stoffe:

		$\frac{\eta}{\eta_0} - 1$	G	$\frac{s}{d}$
Polystyrol vom Mol.-Gew.	4500	0·239	0·0283	12
„ „ „ „	200000	1·011	0·00224	85

Man sieht, dass die $\frac{s}{d}$-Werte aus Viscosität und Strömungsdoppelbrechung stets von ähnlicher Grösse sind. Eine genaue Übereinstimmung der Werte kann nicht verlangt werden, besonders nicht beim Polystyrol, wo die Dehnungsdoppelbrechung nur qualitativ festgestellt ist, wo also der Ansatz $\varepsilon_1 - \varepsilon_2 = 10^{-10}$ unsicher ist. In Summe ist der Schluss mit grosser Wahrscheinlichkeit zulässig, dass die an diesen Lösungen beobachtete Strömungsdoppelbrechung

[1]) R. SIGNER, Z. physikal. Ch. **150**, 257. 1930. [2]) H. STAUDINGER und BONDY, Ber. Dtsch. chem. Ges. **63**, 734. 1930.

grundsätzlich keine Orientierungsdoppelbrechung, sondern eine Dehnungsdoppelbrechung ist.

Als weitere Stütze dieser Auffassung mag erwähnt werden, dass die Strömungsdoppelbrechung von K. UMLAUF[1]) an einer Reihe von natürlichen Harzen festgestellt worden ist mit dem Ergebnis, dass alle Harze, die bei der künstlichen Dehnung positive Doppelbrechung aufweisen, auch in der Lösung dasselbe tun und umgekehrt. Sogar in quantitativer Beziehung liegen die Verhältnisse bei den Naturharzen ähnlich wie bei Kautschuk und Polystyrol. Aus den von UMLAUF angegebenen Daten berechnet sich z. B.

	t in °	$\frac{\gamma_1-\gamma_2}{q}$	η	G	$\frac{s}{d}$	$\varepsilon_1-\varepsilon_2$
Tragant	15	$0{\cdot}34\cdot10^{-10}$	—	—	—	—
Kirschgummi . . .	15	$0{\cdot}5\ \cdot10^{-10}$	—	—	—	—
Gummi arabicum .	15	$1{\cdot}2\ \cdot10^{-10}$	—	0·2	—	—
Gelatine	31	$0{\cdot}75\cdot10^{-10}$	(etwa 0·1)	0·075	etwa 6	etwa $2\cdot10^{-9}$ [2])
„	37	$0{\cdot}3\ \cdot10^{-10}$	—	0·075	—	—
„	26	$0{\cdot}3\ \cdot10^{-10}$	(etwa 0·04)	0·045	etwa 8	etwa $2\cdot10^{-9}$ [2])

Auf Grund des geschilderten Verhaltens dieser Stoffe in Substanz und in Lösung wurde schon von UMLAUF vermutet, dass bei diesen Stoffen die Strömungsdoppelbrechung eine Dehnungsdoppelbrechung sei[3]).

Für den Zustand dieser hochmolekularen gelösten Stoffe ergibt sich so die Aussage, dass die gelösten Teilchen zunächst optisch isotrop sind, also nicht langgestreckte, eventuell gar starre Fäden sein können. Es ergibt sich die Vorstellung von aus einzelnen oder gebündelten Fäden gebildeten Knäueln, in welchen durchschnittlich alle Orientierungsrichtungen der Einzelmoleküle gleich oft vorkommen, wo die einzelnen Fadenstücke erst parallel gerichtet werden, wenn das ganze Gebilde einem Zug oder Druck unterworfen wird.

Aus der Depolarisation des Streulichtes kann bekanntlich ebenfalls auf Form und Grösse kolloider Teilchen geschlossen werden (GANS-Effekt). Es gibt dabei Eiweissstoffe, z. B. Serumglobulin und Albumin, Ovalbumin, Ovokumoid, die praktisch keine Strömungsdoppelbrechung zeigen[4]), bei denen die in Lösung befindlichen

[1]) K. UMLAUF, Wied. Ann. **45**, 304. 1892. [2]) Nach A. LEICK, vgl. S. 429. [3]) Vgl. auch H. FREUNDLICH, Kapillarchemie, 4. Aufl., Bd. II, S. 358. [4]) G. BOEHM und R. SIGNER, Helv. chim. Acta **14**, 1370. 1931.

Teilchen also nahezu kugelförmig sind, bei denen aber (Serumalbumin und Globulin) eine starke Depolarisation des Streulichtes beobachtet wird[1]). Neben der Teilchengrösse mag hier vielleicht hineinspielen, dass das Teilchen wohl als ganzes nahezu kugelförmig ist, an einzelnen Stellen aber anisotrope Bezirke enthält (z. B. Benzolkerne), welche nahezu unabhängig voneinander und anisotrop streuen.

Auch Untersuchungen über das Dipolmoment von Kettenmolekülen, die an den Enden je eine polare Gruppe tragen, haben das Ergebnis gebracht, dass Kettenmoleküle im allgemeinen nicht gestreckt, sondern gekrümmt in Lösungen vorliegen[2]). Es ist das Dipolmoment von Verbindungen untersucht worden, bei welchen an den beiden Enden einer Kette von 4, 5 oder mehr C-Atomen je eine polare Gruppe angebracht ist. Es entspricht dann die Grösse des gefundenen Moments genau der Annahme, dass die Richtungen der beiden endständigen polaren Gruppen voneinander statistisch unabhängig sind, dass sie z. B. mit gleicher Wahrscheinlichkeit parallel wie entgegengesetzt gerichtet sind. Die Untersuchungen sind an Homologen der Oxalsäure und des Glykols, sowie an einigen Dibromiden und Diketonen ausgeführt worden.

Die Vorstellung von in Lösung nicht gestreckten Molekülen ist von Interesse für die Diskussion von Viscositätsmessungen. Es ist zuerst von H. Staudinger[3]) auf Grund vieler Versuche festgestellt worden, dass die relative Viscosität $\frac{\eta}{\eta_0} - 1$ in mehreren polymer-homologen Reihen proportional dem Molekulargewicht der Stoffe ansteigt. Er hat als Erklärung für diese Gesetzmässigkeit die Vorstellung von geraden starren Molekülen eingeführt. (Monomolekulare Fäden.) Dárnach wäre in jeder Reihe die Moleküllänge (= Teilchenlänge) s proportional dem Molekulargewicht M. Es müsste nach Formel (7) die Grösse $\frac{\eta}{\eta_0} - 1$ proportional s^2, also proportional dem Quadrat des Molekulargewichts ansteigen. Da dies nicht der Fall ist, entsteht ein Widerspruch, der aber sofort verschwindet, wenn man zu der (durch die Betrachtung der Strömungsdoppelbrechung geforderten) Vorstellung übergeht, dass die Moleküle hochpolymerer Stoffe in Lösung in sich verschlungen sind. Was (mit vollem Recht) von Staudinger als Molekulargewicht angesprochen wird,

[1]) Ettisch, Sachsse und Lange, Bioch. Z. **230**, 93. 1931. [2]) Vgl. L. Ebert und K. Höjendahl, Z. physikal. Ch. (B) **15**, 74. 1931, daselbst weitere Literatur. [3]) H. Staudinger und W. Heuer, Ber. Dtsch. chem. Ges. **63**, 222. 1930.

ist dann der Anteil des eigentlichen gelösten Stoffs am entstehenden geknäuelten Gebilde, während als Volumen, Länge und Durchmesser in der Viscositätsbeziehung (7) das Volumen, die Länge und der Durchmesser des ganzen, eine Menge Lösungsmittel mehr oder weniger starr einschliessenden Knäuels anzusehen ist. Die Teilchengrössen sind also in den beiden Fällen verschieden definiert und die Ergebnisse der beiden Bestimmungsmethoden brauchen sich nicht zu widersprechen. Die beiden Methoden dürften sich vielmehr in der Weise ergänzen, dass die eine den Gehalt des Einzelteilchens an eigentlicher gelöster Substanz, die andere die tatsächliche Grösse und Form des aus Substanz und Lösungsmittel zusammengesetzten Teilchens ergibt.

Sichere Modellkonstruktionen stossen zwar zunächst auf Schwierigkeiten, indem aus der Viscosität allein nicht auf Form und Grösse der Teilchen geschlossen werden kann. Nach den Entwicklungen der früheren Arbeit zeigte sich ja, dass eine grosse Viscosität durch langgestreckte schmale Teilchen, aber auch durch ebene oder räumlich netzartige, vom Lösungsmittel dauernd durchspülte Systeme und schliesslich auch durch gequollene, das Lösungsmittel starr einschliessende Systeme hervorgebracht werden kann. Um Schlüsse ziehen zu können, müssen weitere Daten hinzukommen und es dürfte recht wahrscheinlich sein, dass gerade durch die Strömungs-Dehnungsdoppelbrechung wertvolle Ausschlüsse erbracht werden können. Wir haben ja gesehen, dass rundliche und längliche Gebilde gleicher Deformierbarkeit (gleicher $\varepsilon_1-\varepsilon_2$-Werte), die sich in bezug auf die Viscosität weitgehend entsprechen, sich in bezug auf die Dehnungsdoppelbrechung sehr verschieden verhalten können. Messungen über die Doppelbrechung künstlich gedehnter, gequollener, hochmolekularer Stoffe dürften für solche Betrachtungen von wesentlicher Bedeutung sein. Dass es hier zwischen engverwandten Stoffen grosse Unterschiede gibt, folgt z. B. daraus, dass die Eiweissstoffe durch Austrocknen als optisch isotrope Lamellen erhalten werden können, die beim Dehnen doppelbrechend werden, dass aber in Lösung die einen Stoffe starke[1]) die anderen keine Strömungs(Dehnungs)-Doppelbrechung[2]) geben. Ein solcher Unterschied darf, was von verschiedenen Autoren (loc. cit.) bereits getan wurde, sicher dahin gedeutet

[1]) Z. B. Myosin (A. L. v. Muralt und J. T. Edsall, J. biol. Chem. **89**, 379. 1930) und Fibrinogen (S. Boehm und R. Signer, Klin. Wschr. **11**, 599. 1932).
[2]) Z. B. Ovalbumin (G. Boehm und R. Signer, loc. cit.).

werden, dass bei den einen Stoffen die Einzelteilchen in Lösung mehr rundlich, bei den anderen ausgesprochen langgestreckt sind.

Für den Fall der Gelatine, wo verschiedenartige Erscheinungen gemessen sind, ergibt sich etwa das folgende Gesamtbild:

Bei hohen Temperaturen (etwa oberhalb 40°) sind die Einzelteilchen klein und kugelförmig: die Strömungsdoppelbrechung fehlt[1]) und das Streulicht (TYNDALL-Licht) ist praktisch vollständig polarisiert[2]). Die Viscosität ist erheblich, aber nicht abhängig von der Strömungsgeschwindigkeit[3]). $\frac{s}{d}$ würde für 1%ige Lösungen und unter Annahme, dass Stäbchen aus nicht gequollener Substanz vorliegen, etwa gleich 25 werden. Stäbchenform ist aber aus den beiden erstgenannten Gründen ausgeschlossen; es sind also die kugelförmigen Einzelteilchen stark gequollen, so dass ihr Volumen etwa das 20fache des Trockenvolumens beträgt oder sie sind im Sinne von loc. cit. I, Beziehung (39) netzartig gebaut. Sie bilden aber jedenfalls Einheiten, die stark zusammenhalten und bei mässigem Strömungsgefälle nicht zerstört werden (keine Thixotropie[4])). Bei tieferer Temperatur aber lagern sich diese Teilchen lose zusammen. Es entstehen grössere Gebilde; das TYNDALL-Licht wird stark depolarisiert[5]), die Viscosität nimmt zu und wird vom Strömungsgefälle abhängig[3]), weil die Agglomerate bei starkem Strömungsgefälle zerrissen werden (Thixotropie[4])). Gleichzeitig wird

[1]) KRÜGER, Z. physikal. Ch. **109**, 449. 1924. [2]) KRISHNAMURTI, Pr. Roy. Soc. London (A) **129**, 490. 1930. [3]) ROTHLIN, Bioch. Z. **98**, 73. 1919. H. FIKENTSCHER, Cellulosechemie **13**, 58. 1932. [4]) Viele Autoren verstehen unter Thixotropie ausschliesslich die Gel-Solumwandlung durch Schütteln und unterscheiden davon die Abhängigkeit der Viscosität vom Strömungsgefälle. Hier und loc. cit. I ist die Ansicht vertreten, dass diese Erscheinungen im Grunde dasselbe sind. Dass eine Lösung, die beim Stehen erstarren würde, durch dauerndes Umrühren flüssig erhalten werden kann, ist ja ein Spezialfall davon, dass die Viscosität von der Rührgeschwindigkeit abhängig ist. Dass die Einstellung des Agglomerationsgleichgewichts, d. h. der einer bestimmten Rührgeschwindigkeit entsprechenden Viscosität, bei verschiedenen Solen verschiedene Zeit beansprucht, ist nicht verwunderlich. — Eine prinzipiell von der Thixotropie verschiedene Art der Abhängigkeit der Viscosität vom Strömungsgefälle ist allerdings im Sinne von Gleichung (6a) denkbar, d. h. dann, wenn sehr lang gestreckte Teilchen bei grossem Strömungsgefälle merklich in Richtung der Strömung orientiert werden (vgl. loc. cit. I, S. 23, Anm. 1). Nach dem oben (S. 433) Gesagten wird dieser Fall praktisch selten vorkommen und würde an gleichzeitig sich einstellenden Sättigungserscheinungen bei der Strömungsdoppelbrechung zu erkennen sein. [5]) KRISHNAMURTI, loc. cit.

Strömungs-Dehnungsdoppelbrechung beobachtet, weil die Agglomerate leicht deformierbar sind und entweder von vornherein teilweise eine längliche Form haben oder eine solche durch die Strömungskräfte erhalten. Die ganz grob orientierenden Zahlen, die S. 436 erhalten wurden, zeigen, dass die Agglomerate keineswegs ausgesprochen langgestreckt sind, was auch durch direkte ultramikroskopische Beobachtung[1]) gezeigt wurde. Da die Übergangstemperaturen für alle Erscheinungen übereinstimmen, dürfte die Gemeinsamkeit ihrer Ursache, die lose Agglomeration von Einzelteilchen, von vornherein recht wahrscheinlich sein.

Zusammenfassung.

Es wird die Strömungsdoppelbrechung für Suspensionen langgestreckter Teilchen berechnet unter der Annahme, dass jedes Teilchen zunächst optisch isotrop ist, dass es aber unter Wirkung der Zug- und Druckkräfte in der strömenden Flüssigkeit doppelbrechend wird (Dehnungsdoppelbrechung).

Für Lösungen von Kautschuk, Polystyrol und Gelatine wird gezeigt, dass die danach berechnete Strömungsdoppelbrechung mit den Beobachtungen übereinstimmt. Auch stimmt das aus der Strömungs-Dehnungsdoppelbrechung ermittelte Verhältnis von Länge zu Dicke mit dem Ergebnis überein, das aus der Viscosität erhalten wird.

Dabei wird zur Beschreibung der Viscosität eine Formel verwendet, nach der η für langgestreckte Teilchen proportional dem Quadrat der Teilchenlänge anwächst. Es wird gezeigt, dass die Voraussetzung für die Gültigkeit dieser Formel (kleine Teilchen, starke Brownsche Bewegung) erfüllt ist, während eine von Eisenschitz abgeleitete Formel (mit η proportional Teilchenlänge hoch Eins) nur bei vollständigem Fehlen der Brownschen Bewegung gültig wäre.

Als wahrscheinlicher Zustand der gelösten hochmolekularen Stoffe ergibt sich das Bild von stark in sich verknäuelten Fäden oder Fadenbündeln. Das Bild steht in Übereinstimmung mit Beobachtungen über Dipolmomente und über Depolarisation des Streulichtes und es wird der Zusammenhang diskutiert mit anderweitig gefundenen Beziehungen zwischen Molekulargewicht und Viscosität.

Am Falle der Gelatine wird gezeigt, wie die Ergebnisse verschiedener Untersuchungsmethoden kombiniert werden können.

[1]) Vgl. Anm. 5, S. 440.

Die Bestimmung der Grösse, Gestalt und Solvatation von Makromolekülen.

Von

Günter Viktor Schulz.

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem.)

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 17. 7. 32.)

Durch Messung des osmotischen Druckes kann man das Molekulargewicht und das Solvatationsvolumen der Teilchen eines lyophilen Sols ermitteln. Andererseits kann nach einer Gleichung von EISENSCHITZ die Viscosität eines Sols durch den Volumenanteil der dispersen Phase und das Achsenverhältnis der Teilchen ausgedrückt werden. Auf Grund der Annahme, dass das osmotisch gemessene Solvatationsvolumen mit dem viscosimetrisch ermittelten Volumen der dispersen Phase übereinstimmt, kann man daher mit Hilfe osmotischer und viscosimetrischer Messungen die absoluten Dimensionen der Teilchen ermitteln. Die Übereinstimmung der beiden Volumina wird durch Vergleich mit röntgenographischen Daten bewiesen. Das beschriebene Verfahren wird dann auf einige spezielle Probleme angewandt (frische und gealterte Kautschuklösungen, die Lösungen von Gelatine und einigen „Hemikolloiden").

I. Methodische Vorbemerkungen.

Während es heute in vielen Fällen gelungen ist, über die Grösse von Kolloidteilchen in überzeugender Weise quantitativ Aufschluss zu gewinnen — es sei daran erinnert, dass für eine Reihe kolloider Substanzen SVEDBERG mit der Ultrazentrifuge dieselben Molekulargewichte fand, die SOERENSEN bzw. ADAIR auf osmotischem Wege ermittelt hatten —, sind unsere Kenntnisse über deren Gestalt und Solvatation noch mit grosser Unsicherheit behaftet. Jedenfalls ist es bisher nicht recht gelungen, die von verschiedenen Autoren mit verschiedenen Methoden erhaltenen Ergebnisse über diese beiden Grössen quantitativ in Übereinstimmung zu bringen. Besonders über die Vorstellungen, mit Hilfe derer die Viscositätseigenschaften der sogenannten lyophilen Sole zu erklären sind, gehen die Meinungen noch sehr auseinander. In dieser Arbeit wird der Versuch gemacht, zu zeigen, dass es zwar nicht möglich ist, aus Viscositätsmessungen allein die Grösse, Gestalt und Solvatation von Kolloidteilchen zu ermitteln, dass es aber in vielen Fällen gelingt, durch parallel ausgeführte Messungen der Viscosität und des osmotischen Druckes zu einer sicheren quantitativen Erfassung dieser Grössen zu kommen.

Durch osmotische Messungen kann man das Molekulargewicht und die Solvatation der Teilchen ermitteln. Wie in einer vorangegangenen Arbeit[1]) gezeigt werden konnte, gehorcht nämlich der osmotische Druck P_0 kolloider Lösungen sehr genau der Gleichung[2])

$$P_0(1 - cs) = \frac{c}{M} RT, \tag{1}$$

wobei s das spezifische Solvatationsvolumen (das Volumen, das 1 g der gelösten Substanz plus dem davon gebundenen Lösungsmittel im System beansprucht), c die Konzentration, M das Molekulargewicht des Gelösten bedeutet. Die Grösse s zeigt nun — wie aus den Rechnungen der vorangegangenen Arbeit hervorgeht — zwei recht auffallende Eigenschaften. Erstens ist sie vielfach ganz ausserordentlich hoch: Das spezifische Solvatationsvolumen ist in einzelnen Fällen etwa 100mal grösser als das spezifische Volumen der trockenen Substanz. Zweitens ist s von der Konzentration abhängig, und zwar nimmt es mit steigender Konzentration ab.

Diese Konzentrationsabhängigkeit von s liess sich erklären, indem sie als Ausdruck eines Solvatationsgleichgewichts aufgefasst wurde, das durch eine weitere Beziehung zwischen osmotischem Druck und spezifischem Solvatationsvolumen

$$P_0 = k s^{-\nu} \tag{2}$$

gegeben ist. Diese Gleichung ist formal identisch mit der Freundlich-Posnjakschen Gleichung für den Quellungsdruck. Darüber hinaus stimmen aber auch die Konstanten k und ν, soweit es sich bisher übersehen lässt, bei der Quellung und bei der Solvatation in Lösung zahlenmässig überein[3]). Weiter ergab sich aus den dort durchgeführten Rechnungen, dass das Molekulargewicht in allen bisher untersuchten Systemen von der Konzentration unabhängig ist.

Diese Beziehungen machen es möglich, auf Grund von Gleichung (1) durch eine Messreihe des osmotischen Druckes das Molekulargewicht und die Solvatation der Kolloidsubstanz in einem Sol mit hoher Genauigkeit zu ermitteln.

---

[1]) G. V. Schulz, Z. physikal. Ch. (A) **158**, 237. 1932, im folgenden als erste Arbeit bezeichnet, sowie Nachtrag hierzu **159**, 374. 1932. [2]) Gleichung (1) entsteht durch eine einfache formale Umformung aus der „reduzierten" van der Waalsschen Gleichung $P(V - B) = nRT$. [3]) Eine thermodynamische Deutung dieser Zusammenhänge ist in einer weiteren Arbeit (Z. physikal. Ch. (A) **160**, 409. 1932), im folgenden als zweite Arbeit bezeichnet, gegeben worden.

Andererseits führt die Messung der Viscosität von Solen zum Teil zu denselben Grössen wie die Messung des osmotischen Druckes. Man deutete schon früh die auffallend hohen Werte, die die Viscosität in den Lösungen lyophiler Kolloide erreicht, als Äusserung der Solvatation. Rechnet man z. B. nach der EINSTEINschen Gleichung aus der Viscosität das Volumen der dispersen Phase aus, so kommt man zu teils ähnlich hohen, teils noch beträchtlich höheren Werten als sie die osmotische Methode liefert.

Gegen die Anwendung der EINSTEINschen Gleichung sind aber vielfach Bedenken geäussert worden. Da diese Gleichung nur für kugelige Teilchen abgeleitet ist, könnten die auffallend hohen Viscositätswerte, die einige kolloide Lösungen zeigen, auch durch die langgestreckte Form ihrer Teilchen erklärt werden. Dies wird besonders durch den Befund STAUDINGERS[1]) gestützt, dass bei vielen Substanzgruppen die spezifische Viscosität (die relative Viscosität vermindert um 1) ausser von der Konzentration auch vom Molekulargewicht des Gelösten im Sinne der Gleichung

$$\eta_{sp} = c k_m M \tag{3}$$

abhängt. k_m ist hierbei eine Konstante, die bei einer bestimmten Körperklasse (z. B. Paraffine, Polyprene usw.) vom Molekulargewicht unabhängig ist. STAUDINGER benutzt daher diese Beziehung, um auf Grund von Viscositätsmessungen Molekulargewichte kolloider Substanzen zu ermitteln. Jedoch ist es noch nicht sicher, ob die für Substanzen mit niederem Molekulargewicht gut bestätigte Gleichung (3) auf Substanzen mit um mehrere Grössenordnungen höheren Molekulargewichten extrapoliert werden kann. Diese Frage wird im folgenden beantwortet werden können.

Neuerdings hat EISENSCHITZ[2]) auf hydrodynamischer Grundlage eine Gleichung für die Viscosität von Suspensionen langgestreckter Teilchen abgeleitet, ähnlich wie es EINSTEIN für kugelige Teilchen gemacht hat. In diese Gleichung geht ausser dem Volumen der dispersen Phase das Achsenverhältnis der Teilchen als massgebende Grösse ein. Die EISENSCHITZsche Gleichung lautet

$$\eta_{sp} = \frac{1{\cdot}15}{\pi} \frac{v}{V} \frac{l}{d \ln \frac{2l}{d}}, \tag{4a}$$

[1]) STAUDINGER, Koll. Z. **53**, 19. 1930. Z. physikal. Ch. (A) **158**, 35. 1932.
[2]) EISENSCHITZ, Z. physikal. Ch. (A) **158**, 78. 1932.

wobei v das Volumen der dispersen Phase, V das Gesamtvolumen, l die lange und d die kurze Achse der Teilchen bedeuten. Hierin ist der Quotient $\frac{v}{V}$, wie leicht einzusehen, identisch mit dem Ausdruck cs in Gleichung (1). Berücksichtigen wir dieses und führen statt des natürlichen Logarithmus den dekadischen ein, so erhält Gleichung (4a) die Gestalt

$$\eta_{sp} = 0{\cdot}159\, cs \frac{l}{d \log \frac{2l}{d}}. \tag{4b}$$

Diese Gleichung enthält nun aber zwei unbekannte und wahrscheinlich variable Grössen, nämlich s und $\frac{l}{d}$. Sie kann also für sich allein nicht ausgewertet werden.

Es liegt aber nahe, da ja s sowohl in Gleichung (1) als auch in Gleichung (4b) vorkommt, diese Grösse zunächst durch osmotische Messungen zu ermitteln. Setzt man den so gefundenen Wert dann in die EISENSCHITZsche Gleichung ein, so könnte man durch eine Messung der Viscosität das Achsenverhältnis $\frac{l}{d}$ bestimmen. Gegen dieses Vorgehen spricht aber noch folgendes Bedenken. Es ist von vornherein nicht sicher, ob die Grösse s bei der Scherbewegung im Viscosimeter denselben Wert aufrecht erhält, den sie gegenüber der osmotischen Messung zeigt. Dieses macht es als notwendig, nach einer Methode zu suchen, die es erlaubt, direkt das Solvatationsvolumen, das aus osmotischen Messungen folgt, mit dem zu vergleichen, das in den Viscositätsmessungen auftritt.

Diese Kontrolle ist möglich. Wie STAUDINGER[1]) wahrscheinlich machen konnte, gibt es eine Gruppe von Kolloiden, deren Teilchen „Fadenmoleküle" sind, d. h. Moleküle, die sich aus kleinen, definierten Bausteinen (von STAUDINGER Grundmoleküle genannt) aufbauen, die nur in einer Dimension aneinandergekettet sind. Kennen wir das Molekulargewicht eines solchen Stoffs und den Abschnitt, den in der Länge des Fadenmoleküls ein solcher Baustein einnimmt, so können wir die Länge des Fadenmoleküls folgendermassen berechnen. Sei M' das Molekulargewicht des Grundmoleküls und l' dessen Länge, so ist die Länge des Fadenmoleküls

$$l = l' \frac{M}{M'}. \tag{5}$$

l' können wir aus Röntgendiagrammen entnehmen. Den Durch-

[1]) STAUDINGER, loc. cit.

messer können wir auf folgende Weise berechnen. Der Raum eines einzelnen Teilchens τ ist offenbar gleich dem Solvatationsvolumen eines Mols dividiert durch die LOSCHMIDTsche Zahl

$$\tau = \frac{1000\, M s}{N_L}{}^{1}). \tag{6a}$$

Stellen wir uns τ als Zylinder[2]) vor, so ist

$$\tau = \frac{\pi}{4} l d^2$$

und daher

$$d = \sqrt{\frac{4\tau}{\pi l}} = \sqrt{\frac{4000\, M s}{l N_L \pi}}. \tag{6b}$$

Auf diese Weise könnte man alle auf der rechten Seite von Gleichung (4b) vorkommenden Grössen unabhängig von Viscositätsmessungen ermitteln. Gelänge es, auf Grund dieser Daten die Viscosität eines Stoffs richtig vorauszuberechnen, so wäre bewiesen, dass das spezifische Solvatationsvolumen in osmotischen Messungen und in Viscositätsmessungen wirklich übereinstimmt. Kombinierte osmotische und viscosimetrische Messungen wären dann dazu fähig, uns über die Grösse, Gestalt und Solvatation kolloider Teilchen quantitativ Aufschluss zu geben.

Im nächsten Abschnitt sollen einige Systeme, an denen sowohl osmotische als auch Viscositätsmessungen ausgeführt worden sind, nach den eben entwickelten Gesichtspunkten durchgerechnet werden. Zunächst wird an frischen Kautschuklösungen gezeigt, dass auf Grund der Annahme, dass in ihnen Fadenmoleküle vorliegen, ihre Viscosität in der eben beschriebenen Weise vorausberechnet werden kann. Nachdem so die Übereinstimmung des osmotischen und des viscosimetrischen Solvatationsvolumens nachgewiesen ist, soll die Methode zur Lösung einiger spezieller Probleme verwendet werden. Es wird zuerst der Alterungsvorgang von Kautschuklösungen dann die Frage nach der Gestalt der Gelatinemoleküle in wässeriger Lösung behandelt. Ausserdem wird noch untersucht, ob einige niedere Fadenmoleküle, deren Viscosität STAUDINGER gemessen hat, wie dieser angibt, gar nicht bzw. nur schwach solvatisiert sind.

---

[1]) Der Faktor 1000 kommt daher, dass s in Litern, die Moleküldimensionen aber in Zentimetern gerechnet werden. [2]) Bei den sehr grossen Längen der Moleküle, die hier auftreten, ist diese Annahme wohl wahrscheinlicher als die von FIKENTSCHER und MARK (Koll. Z. **49**, 135. 1929) vertretene Ansicht, dass die Solvathüllen die Gestalt von Ellipsoiden haben.

Die Versuchsdaten sind dort, wo es sich um Kautschuklösungen handelt, einer Arbeit von CASPARI[1]) entnommen. Die Messungen an Gelatine stammen von KUNITZ[2]). STAMBERGER[3]) hat neuerdings die Messungen von CASPARI mit verfeinerten Methoden nachgeprüft und konnte sie im wesentlichen bestätigen.

II. Durchrechnung einzelner Beispiele.

a) Gewinnung übereinstimmender Punkte.

Die Gleichungen (1) und (2) gelten für einen sehr grossen Bereich, dessen Grenzen bisher noch nicht ermittelt sind[4]). Dagegen enthält die EISENSCHITZsche Formel Vernachlässigungen, die ihre Gültigkeit auf das Gebiet sehr kleiner Konzentrationen beschränken. Wir wollen die Rechnungen für die Konzentration 2·5 g/Liter durchführen, da hier die Abweichungen wohl schon sehr gering sein werden[5]).

Leider ist allerdings für diese Konzentration eine osmotische Messung kaum mehr durchführbar. Die niedrigste mir zur Verfügung stehende osmotische Messung (Kautschuk in Benzin) ist bei 5 g/Liter ausgeführt worden. Um das spezifische Solvatationsvolumen bei 2·5 g/Liter zu bekommen, muss daher eine Extrapolation vorgenommen werden. Berücksichtigt man, dass der Gültigkeitsbereich der Gleichung (2) bisher etwa fünf Grössenordnungen umfasst, so wird man gegen diese geringe Extrapolation keine Bedenken haben.

Um die Rechnung ausführen zu können, müssen wir s als Funktion von c darstellen. Eliminieren wir aus Gleichung (1) und (2) B, so folgt

$$ks^{-\nu} - kcs^{1-\nu} = \frac{RT}{M}c.$$

Multiplizieren wir mit $s^{\nu} \cdot \frac{M}{RT}$, so erhalten wir

$$\frac{kM}{RT} = c\left[\frac{skM}{RT} + s^{\nu}\right]$$

und schliesslich

$$\frac{1}{c} = s + s^{\nu}\frac{RT}{kM}. \tag{7}$$

Da ν irrational ist, können wir diese Gleichung nicht für s auflösen. Die Lösung muss daher graphisch vorgenommen werden. In Fig. 1 sind die s—c-Kurven für die nachher zu untersuchenden Systeme,

---

[1]) CASPARI, J. chem. Soc. London **105**, 2139. 1914. [2]) KUNITZ, J. gen. Phys. **10**, 811. 1927. [3]) STAMBERGER, Kautschuk **1931**, 157. [4]) Siehe hierüber die vorangegangene zweite Arbeit S. 420. [5]) Auch die Viscositätsanomalien dürften wohl bei dieser Konzentration keine grosse Rolle mehr spielen.

Tabelle 1. Solvatationskonstanten.

Nr.	Substanz	Zustand	k	ν	$\frac{RT}{M}$
Ia	Kautschuk in Benzol	frisch	$2{\cdot}88 \cdot 10^{-6}$	2·4	0·00019
Ib	„ „ „	schwach gealtert	$1{\cdot}66 \cdot 10^{-9}$	3·6	0·000285
Ic	„ „ „	gealtert	$1{\cdot}82 \cdot 10^{-7}$	2·43	0·000201
IIa	Kautschuk in Benzin	frisch	$0{\cdot}76 \cdot 10^{-5}$	2·72	0·00022
IIb	„ „ „	gealtert	$0{\cdot}273 \cdot 10^{-5}$	2·45	0·00012
III	Gelatine in Wasser	—	$1{\cdot}7 \cdot 10^{-8}$	3·0	0·00036

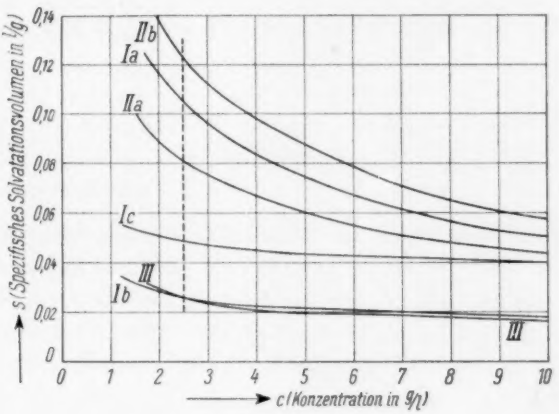

Fig. 1.

deren in der vorangegangenen Arbeit ermittelten Solvatationskonstanten in Tabelle 1 zusammengestellt sind, gemäss der Funktion (7) aufgetragen. Der zur Konzentration $c = 2{\cdot}5$ gehörende Wert von s ist aus den Kurven unmittelbar abzulesen. Die so gefundenen Werte sind in der Tabelle 3 zusammengestellt.

Tabelle 2. Relative Viscositäten.

Ia. Kautschuk in Benzol, frisch		Ib. Kautschuk in Benzol, schwach gealtert		Ic. Kautschuk in Benzol, gealtert	
c	η_r	c	η_r	c	η_r
10·1	22	10·4	5·05	20·6	2·06
14·8	58	21·7	12·5	41·1	4·0
21·0	188	27	16·7	—	—
—	—	33·7	23·6	—	—

Tabelle 2 (Fortsetzung).

IIa. Kautschuk in Benzin, frisch		IIb. Kautschuk in Benzin, gealtert		III. Gelatine in Wasser	
c	η_r	c	η_r	c	η_r
5	6·5	9·1	3·55	10	1·43
9·9	15·8	17·6	8·6	20	2·06
17·9	60	—	—	30	2·96

Auch die Viscositätswerte sind uns in den zur Verfügung stehenden Messreihen leider nicht unmittelbar gegeben. Die CASPARIschen und KUNITZschen Messungen gehen nicht weiter herunter als die osmotischen Messungen. Wir müssen also hier zwischen dem η_r-Wert des

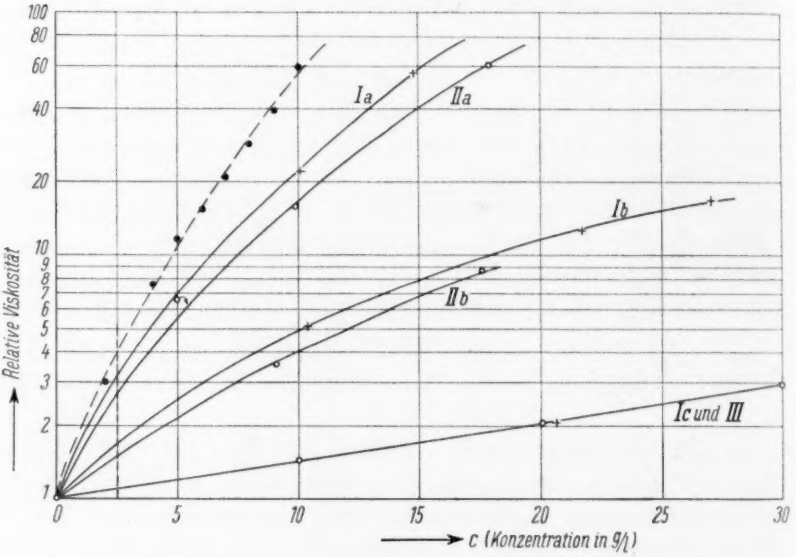

Fig. 2.

reinen Lösungsmittels 1 und dem η_r-Wert der niedrigsten gemessenen Konzentration interpolieren. Auch hier geschieht dies am sichersten graphisch. Die Tabelle 2 enthält die von den beiden angegebenen Autoren gemessenen Viscositäten. In der Fig. 2 sind die dazugehörigen Kurven in ein Koordinatensystem gezeichnet, das ihre Krümmung auf ein Minimum herabsetzt, nämlich die Konzentration linear, die relative Viscosität logarithmisch. Um auch dann noch jede Willkür bei der Interpolation zwischen 0 und 1% auszuschalten, ist eine von

VAN ROSSEM[1]) bis zu niedrigen Konzentrationen herunter gemessene Kurve für Kautschuk in Benzol in das Koordinatensystem gestrichelt eingetragen. Auf diese Weise kommt man z. B. für die beiden frischen Kautschuklösungen in Benzin und Benzol sehr zwangsläufig zu den Werten $\eta_r = 3{\cdot}15$ bzw. $\eta_r = 2{\cdot}70$.

Die so erhaltenen und in den nächsten Abschnitten benutzten Zahlen M, s, η_r und η_{sp} sind in der Tabelle 3 zusammengestellt[2]).

Tabelle 3. Molekulargewicht, spezifisches Solvatationsvolumen und Viscosität bei $c = 2{\cdot}5$.

Nr.	Substanz	Zustand	M	s	η_r	η_{sp}
Ia	Kautschuk in Benzol	frisch	128000	0·105	3·15	2·15
Ib	„ „ „	schwach gealtert	85000	0·026	1·67	0·67
Ic	„ „ „	gealtert	121000	0·049	1·1	0·1
IIa	Kautschuk in Benzin	frisch	110000	0·081	2·70	1·70
IIb	„ „ „	gealtert	205000	0·123	1·50	0·50
III	Gelatine in Wasser	—	73000	0·026	1·1	0·1

b) Kolloide Fadenmoleküle (frische Kautschuklösungen).

Die STAUDINGERsche Hypothese, dass in Kautschuklösungen Fadenmoleküle vorliegen, wird am ehesten für die frischen Kautschuklösungen zutreffen. Daher soll zunächst an diesen nachgeprüft werden, ob sich auf Grund dieser Annahme und der Identität des osmotischen und des viscosimetrischen Solvatationsvolumens die Viscosität dieser Lösungen richtig berechnen lässt.

Die Kautschukmoleküle sind nach STAUDINGER Hauptvalenzketten aus Isoprenresten. Nach dem Modell, das H. MARK und G. v. SUSICH[3]) für den gedehnten Kautschuk aufgestellt haben, besteht dieser aus Polyprenketten mit der Identitätsperiode von 8·1 Å. Auf eine Identitätsperiode kommen zwei Isoprenreste. Die Länge eines Isoprenrestes beträgt demnach 4·05 Å. Das Molekulargewicht eines Isoprenrestes ist 68. Aus diesen Zahlen und den Daten der Tabelle 3 kann auf Grund der Gleichungen (5) und (6b) die Länge und der Durchmesser der Moleküle in den beiden frischen Lösungen Ia und IIa berechnet werden. Aus den so gefundenen Werten ergibt sich dann nach Gleichung (4b) die spezifische Viscosität. In Tabelle 4 ist das Ergebnis dieser Rechnungen zusammengestellt.

[1]) VAN ROSSEM, Kolloch. Beih. **10**, 83. 1919. [2]) Die Molekulargewichte dieser Lösungen sind von WO. OSTWALD bereits nach einer ähnlichen Methode berechnet worden (Koll. Z. **49**, 60. 1929). [3]) H. MARK und G. v. SUSICH, Koll. Z. **46**, 11. 1928.

Tabelle 4. Länge, Durchmesser und Viscosität aus osmotischen Daten.

Lösung	l nach Gl. (5)	d nach Gl. (6b)	η_{sp} nach Gl. (4b)	η_{sp} gefunden
Kautschuk in Benzol (Ia)	7550 Å	61·5 Å	2·16	2·15
Kautschuk in Benzin (IIa)	6560 Å	53·3 Å	1·63	1·70

Wie man sieht, ist die Übereinstimmung der berechneten Werte mit den gefundenen sehr hoch. Wir müssen hieraus schliessen, dass die der Rechnung zugrunde liegenden Annahmen richtig sind.

Um die Leistungsfähigkeit der hier gemachten Voraussetzungen noch stärker zu demonstrieren, sei dieselbe Rechnung für Kautschuk in Benzol noch einmal unter anderen Voraussetzungen durchgeführt:

1. Nehmen wir an, dass die Kautschukmoleküle nicht solvatisiert sind. Dann wäre also $s = 0{\cdot}001$ (wenn wir der Einfachheit halber das spez. Gewicht des Kautschuks gleich Eins setzen, was etwas zu hoch ist[1])). Die Länge des Moleküls ist dieselbe wie vorher, also 7550 Å. Der Durchmesser ist nach den Röntgendiagrammen etwa 5 Å, das Achsenverhältnis daher $\frac{l}{d} = \frac{7550}{5} = 1510$. Hieraus ergäbe sich nach Gleichung (4b) $\eta_{sp} = 0{\cdot}172$. Unter der Annahme unsolvatisierter Moleküle kommt also nicht einmal annähernd die richtige Viscosität heraus.

2. Nehmen wir an, das Molekulargewicht sei gleich dem osmotisch gefundenen und für die Viscosität gelte die Staudingersche Formel (3). Der Staudingersche Faktor ist für Polyprene k_m $0{\cdot}3 \cdot 10^{-3}$, die Konzentration ist hierbei in Prozenten zu rechnen. Dann wäre $\eta_{sp} = 9{\cdot}6$. Die relative Viscosität wäre 10·6, also etwa dreimal zu hoch.

3. Berechnen wir nach der Staudingerschen Formel (3) $M = \eta_{sp}/k_m \cdot c$ das Molekulargewicht, so erhalten wir $M = 29700$, einen Wert, der von dem osmotisch gefundenen (128000) recht stark abweicht.

Aus dem Vergleich der eben ausgeführten verschiedenen Rechnungen ergibt sich, dass die dieser Arbeit zugrundeliegenden Annahmen die bei weitem leistungsfähigsten sind. Ihnen zufolge muss man sich die Kautschukmoleküle als lange Fadenmoleküle im Sinne Staudingers vorstellen. Weiter muss man annehmen, dass die Moleküle in völlig langgestreckter Form in der Lösung vorliegen (eine Ansicht, die auch Staudinger im Gegensatz zu anderen Autoren vertritt). Sonst wäre die Übereinstimmung zwischen osmotischen, viscosimetrischen und röntgenographischen Daten nicht zu verstehen.

[1]) Meyer und Mark, Der Aufbau der hochpolymeren organischen Naturstoffe, S. 193.

Im Gegensatz zu der Auffassung von STAUDINGER ergibt sich aber aus den Rechnungen, dass die Kautschukmoleküle sehr stark solvatisiert sind. Das spezifische Solvatationsvolumen zeigt sich gegenüber so verschiedenen Messungen, wie der des osmotischen Druckes und der der Viscosität, als völlig übereinstimmend.

Die STAUDINGERsche Beziehung zwischen Molekulargewicht und Viscosität erweist sich als sehr ungenau. Sie trifft nur knapp die Grössenordnung des osmotisch gefundenen Molekulargewichts. Die Extrapolation von hemikolloiden auf kolloide Dimensionen ist also nur in sehr beschränktem Umfang zulässig. Um die Ursachen hierfür genauer zu übersehen, soll jetzt die Solvatation hemikolloider Stoffe untersucht werden.

c) Hemikolloide Fadenmoleküle (Paraffine, Polyprene).

An diesen sind nur Viscositätsmessungen gemacht worden. Man kann aber, wenn die Länge der in der Lösung vorliegenden Teilchen bekannt ist, auch aus der Viscosität allein deren Durchmesser berechnen. Da, wie jetzt sichergestellt ist, das in die Viscosität eingehende Volumen das Solvatationsvolumen ist, ist der auf diese Weise gefundene Durchmesser gleich dem Durchmesser des „trockenen" Teilchens plus der doppelten Dicke der Solvathülle.

Nehmen wir wieder an, dass die Teilchen zylindrisch sind. Dann ist der von einem Mol solvatisierter Substanz eingenommene Raum[1])

$$1000\,Ms = N_L \cdot v = N_L \frac{\pi}{4} l d^2,$$

also

$$s = \frac{N_L \cdot \pi}{4000\,M} l d^2.$$

Setzt man dieses in die EISENSCHITZsche Gleichung (4b) ein, so bekommt man für die spezifische Viscosität

$$\eta_{sp} = 0{\cdot}159 \frac{N_L \cdot \pi}{4000\,M} c \frac{l^2 d}{\log \frac{2l}{d}}.$$

Die kleine Achse ist dann durch die Beziehung

$$\frac{d}{\log \frac{2l}{d}} = \frac{4000\,M\,\eta_{sp}}{0{\cdot}159\,c\,N_L \pi l^2} \tag{8}$$

gegeben.

Betrachten wir zunächst das Pentatriakontan $C_{35}H_{72}$, dessen Viscosität von STAUDINGER und NODZU[2]) bestimmt worden ist. Die beiden Autoren fanden für $c = 14$ $\eta_{sp} = 0{\cdot}059$. Aus Röntgendaten[3]) ergibt sich für die lange Achse die Länge $l = 45$ Å. Das Molekulargewicht ist $M = 492$. Setzen wir die so gefundenen Werte

[1]) Der Faktor 1000 kommt wieder daher, dass s in Litern, dagegen die Molekuldimensionen in Zentimeter gemessen werden. [2]) STAUDINGER und NODZU, Ber. Dtsch. chem. Ges. **63**, 721. 1930. [3]) MEYER und MARK, loc. cit., S. 48ff.

in Gleichung (8) ein, so ergibt sich für den Durchmesser $d = 11{\cdot}5$ Å. Im Paraffinkristall beansprucht eine Kette einen Querschnitt mit den beiden Durchmessern $4{\cdot}07$ und $7{\cdot}45$ Å[1]). Vergleichen wir diesen Wert mit dem soeben aus Viscositätsmessungen erhaltenen Durchmesser $11{\cdot}5$ Å, so sehen wir, dass die Solvatation der Moleküle nur sehr gering sein kann. Das Molekül ist höchstens von einer Schicht Solvatmolekülen umgeben.

Dieselbe Rechnung ergibt für ein Kautschukabbauprodukt ein ähnliches Resultat. STAUDINGER[2]) fand für ein solches, das er als Polypren vom Molekulargewicht 3400 identifizierte, in $^1/_4$ „grundmolarer" Lösung in Benzol (deren Konzentration also $c = 17$ war) die spezifische Viscosität $0{\cdot}263$. Die lange Achse des Moleküls berechnet sich aus dem Molekulargewicht und Röntgendaten nach Gleichung (5) zu $202{\cdot}5$ Å. Aus diesen Werten ergibt sich nach Gleichung (8) für den Durchmesser $d = 20{\cdot}7$ Å. Auch hier ist also die Solvatation sehr gering. Die Solvathülle kann nur etwa 7 Å dick sein, was etwa ein bis zwei Solvatschichten ausmacht.

Man könnte annehmen, dass die geringe Solvatation der niedermolekularen Substanzen, verglichen mit der der höhermolekularen Substanzen, auf einer geringeren Affinität der ersteren zum Lösungsmittel beruht. Diese Annahme trifft jedoch nicht zu. Wenn wir die Solvatation der niederen Moleküle mit der der höheren vergleichen, so müssen wir Lösungen von gleichem osmotischem Druck nehmen, da ja die Solvatation von diesem sehr stark abhängt [gemäss Gleichung (2)]. Nun ist der osmotische Druck der frischen Kautschuklösung (Ia) etwa $^1/_{1000}$ Atm., der osmotische Druck der eben behandelten Polyprenlösung dagegen, wie eine einfache Rechnung zeigt, etwa $0{\cdot}13$ Atm. Um die Solvatation der beiden Stoffe miteinander zu vergleichen, wollen wir berechnen, wie gross der Durchmesser des solvatisierten Kautschukmoleküls bei einem osmotischen Druck von $0{\cdot}13$ Atm. ist. Nach Gleichung (2) und Tabelle 1 ist das spezifische Solvatationsvolumen bei diesem osmotischen Druck

$$s = \sqrt[\nu]{\frac{k}{P_0}} = \sqrt[2{\cdot}4]{\frac{2{\cdot}88 \cdot 10^{-6}}{0{\cdot}13}} = 0{\cdot}0115.$$

Hieraus ergibt sich nach Gleichung (6b) aus den Daten der Tabellen 3 und 4 $d = 20{\cdot}4$ Å.

Vergleichen wir diesen Wert mit dem oben auf viscosimetrischem Wege erhaltenen Durchmesser des Abbauprodukts $20{\cdot}7$ Å, so sehen wir, dass bei gleichem osmotischem Druck der Kautschuk nicht stärker solvatisiert ist als sein Abbauprodukt. Man muss hieraus schliessen, dass die Affinität zum Lösungsmittel nicht unbedingt mit der Grösse der Moleküle zusammenhängt. Dagegen sind die Bedingungen für das Zustandekommen der Solvatation in den Lösungen hochmolekularer Stoffe günstiger als in denen niedermolekularer Stoffe, da in ihnen ein niedrigerer osmotischer Druck herrscht.

Die an einem Paraffin und einem Polypren gefundenen Resultate können wir ohne weiteres auf die anderen von STAUDINGER untersuchten Stoffe mit mittelhohem Molekulargewicht verallgemeinern, da die STAUDINGERschen k_m-Konstanten — worauf auch dieser selbst hinweist — für alle Stoffe dicht beieinander liegen.

---

[1]) MEYER und MARK, loc. cit., S. 48ff. [2]) STAUDINGER, Koll. Z. **54**, 19. 1931.

Wir können jetzt die Ursachen dafür angeben, weshalb die Extrapolation der STAUDINGERschen Formel (3) auf hochmolekulare Stoffe zu so ungenauen Resultaten führt. Es liegen hierfür zwei Gründe vor:

1. Die hochmolekularen Stoffe sind in Lösung stärker solvatisiert als die niedermolekularen.

2. Dazu kommt, dass die Viscosität nicht ganz linear mit der Kettenlänge zunimmt, wie man aus dem logarithmischen Glied der EISENSCHITZschen Formel sieht. Dieses Glied hat kein Äquivalent in der STAUDINGERschen Formel.

d) Kolloide Bündelmoleküle.

Für die jetzt zu untersuchenden Stoffe wollen wir die Voraussetzung, dass in ihnen Fadenmoleküle vorliegen, fallen lassen und wollen versuchen, die absoluten Dimensionen der Teilchen aus Messungen des osmotischen Druckes und der Viscosität zu berechnen. Nachdem sich aus den beiden vorangegangenen Abschnitten die Identität des osmotischen und des viscosimetrischen Solvatationsvolumens ergeben hat, können wir durch Einsetzen der osmotisch gefundenen s-Werte und der gemessenen η_{sp}-Werte in die EISENSCHITZsche Gleichung zunächst das Achsenverhältnis der in der Lösung vorliegenden Moleküle berechnen. Nennen wir dieses

$$q = \frac{l}{d},$$

so folgt aus Gleichung (4b)

$$\frac{q}{\log 2q} = \frac{\eta_{sp}}{0{\cdot}159\, cs}. \tag{9}$$

Um hieraus l und d zu erhalten, berücksichtigen wir zunächst, dass unter der Annahme zylindrischer Moleküle

$$\tau = \frac{\pi}{4} l d^2 = \frac{\pi}{4} \frac{l^3}{q^2},$$

und daher

$$l = \sqrt[3]{\frac{4\tau q^2}{\pi}}$$

ist. Ersetzen wir hierin τ nach Gleichung (6a), so finden wir

$$l = \sqrt[3]{\frac{4000\, M s q^2}{N_L \pi}}. \tag{10}$$

Der Durchmesser ist dann

$$d = \frac{l}{q}. \tag{11}$$

1. Gealterte Kautschuklösungen.

Für diese Lösungen kann man einige qualitative Schlüsse schon aus den Daten der Tabelle 3 ziehen. Im Falle der Benzollösung finden wir zunächst eine Herabsetzung des Molekulargewichts und darauf wieder ein Ansteigen desselben. Wir müssen daraus schliessen, dass die Fadenmoleküle zuerst „verkrackt" werden, und dass sich die hierbei entstandenen Spaltstücke darauf dann wieder irgendwie vereinigen. Diese Vereinigung stellt aber nicht den ursprünglichen Zustand wieder her. Das sieht man einerseits daran, dass die Solvatation starke Schwankungen durchmacht, die allerdings schwer interpretierbar sind, da sie nicht einsinnig verlaufen. Andererseits fällt die Viscosität mit fortlaufender Alterung gleichmässig ab. Da dieses — wenigstens in dem einen Fall (IIb) — nicht als Äusserung eines Solvatationsrückgangs aufgefasst werden kann, müssen wir hieraus schliessen, dass das Achsenverhältnis der Teilchen abnimmt. Da das Molekulargewicht gleichzeitig zunimmt, können wir dieses am einfachsten dadurch deuten, dass die beim primären Verkrackungsvorgang entstehenden Spaltstücke sich bei der sekundären Wiedervereinigung mit ihren Breitseiten aneinanderlegen. Die starken Änderungen der Solvatationskonstanten deuten dann auf weitere chemische Änderungen hin, die an den Molekülen vor sich gehen.

Um dieses Bild jetzt quantitativ auszubauen, sei zunächst die schwach gealterte benzolische Lösung Ib betrachtet. Setzen wir die Werte aus Tabelle 3 in Gleichung (9) ein, so erhalten wir aus der gemessenen Viscosität $q = 164$. Setzen wir dann diesen Wert für q und die Werte für s und M aus Tabelle 3 in Gleichung (10) ein, so finden wir für die Länge $l = 5020$ Å. Bestände das Molekül nur aus einer Hauptvalenzkette, so wäre seine Länge nach Gleichung (5) $85000 \cdot 4{\cdot}05/68 = 5060$ Å. Dieser Wert stimmt mit dem eben aus Viscositätsmessungen erhaltenen Wert auf 0·8% überein. Man muss hieraus schliessen, dass in dieser schwach gealterten Lösung noch reine Fadenmoleküle vorliegen. Ausser ihrer Verringerung des Molekulargewichts müssen diese Moleküle aber noch andere chemische Veränderungen erlitten haben. Das ergibt sich aus ihrer geringen Solvatation. Ihr Durchmesser ist nämlich nach Gleichung (11) $d = 30{\cdot}8$ Å, also gegenüber dem der frischen Moleküle. 61·5 Å, stark verringert.

Das Bild verändert sich bedeutend, wenn wir von der schwach gealterten zu der **stark gealterten Lösung Ic** übergehen. Wir finden hier nach denselben Methoden wie oben:

$$q = 5{\cdot}25,\ l = 703\ \text{Å},\ d = 134\ \text{Å}.$$

Aus dem hohen Molekulargewicht und der geringen Länge ergibt sich, dass die hier vorliegenden Moleküle keine Fadenmoleküle sein können. In ihnen müssen eine ganze Anzahl Ketten nebeneinander gelagert sein. Wie gross diese Anzahl ist, ergibt sich, wenn man die Länge, die das Molekül als Fadenmolekül einnehmen würde, durch seine wirkliche Länge dividiert. Wir finden dann hierfür

$$n = \frac{121\,000 \cdot 4{\cdot}05}{68 \cdot 703} = 10{\cdot}2.$$

Es müssen also ungefähr zehn Hauptvalenzketten in einem solchen „gealterten" Kautschukmolekül vereinigt sein.

Die entsprechenden Zahlen der gealterten Kautschuklösung in Benzin (IIb) sind ähnlich. Hier ist

$$q = 14{\cdot}8,\ l = 2275\ \text{Å},\ d = 152\ \text{Å}.$$

Die Anzahl der Hauptvalenzketten findet man nach derselben Methode wie oben zu 5·4.

Nach den eben durchgeführten Rechnungen gibt sich der Alterungsvorgang als ein aus mehreren, voneinander verschiedenen Teilreaktionen zusammengesetzter Vorgang zu erkennen. Wir können folgende drei Gruppen von Teilreaktionen unterscheiden:

1. Die Verkrackung der in den frischen Lösungen vorliegenden Fadenmoleküle. Es entstehen hierbei schliesslich Bruchstücke von etwa $^1/_{10}$ der ursprünglichen Länge.

2. Die Zusammenlagerung dieser Bruchstücke zu Bündeln von Hauptvalenzketten.

3. Chemische Änderungen an den Hauptvalenzketten, die neben deren Verkrackung einherlaufen, und sich in der wechselnden Affinität der Kautschukteilchen zum Lösungsmittel äussern.

Worin diese chemischen Veränderungen bestehen, ist vorläufig sehr schwer zu sagen. Von STAUDINGER[1]) wird darauf hingewiesen, dass frische Kautschukmoleküle sehr empfindlich gegen Luftsauerstoff sind. Es wäre daraus zu schliessen, dass sich vielleicht an den vielen im Kautschuk vorhandenen Doppelbindungen beim Alterungsprozess Oxydationen abspielen. Diese könnten dann einerseits zu den Aufspaltungen, andererseits zu schwächeren chemischen Veränderungen führen, die sich nur in den Veränderungen der Solvatation bemerkbar machen. Eine fortschreitende

[1]) STAUDINGER, siehe z. B. Koll. Z. **53**, 128. 1931.

Oxydation des Kautschuks scheint nach den obigen Befunden an den Lösungen Ia bis Ic zunächst zu einer Verminderung, dann wieder zu einer Erhöhung der Lösungsmittelaffinität zu führen. Dies steht wohl mit der von STAUDINGER und BONDY[1]) gefundenen Tatsache im Zusammenhang, dass die Löslichkeit von Kautschuk durch dessen Oxydation zuerst vermindert wird, bei fortschreitender Oxydation dann aber wieder ansteigt.

Auf Grund der erhaltenen Ergebnisse können wir noch mit einiger Wahrscheinlichkeit Aussagen machen über die Art, wie die Ketten in den Bündelmolekülen aneinandergelagert sind. Von vornherein wären folgende zwei Arten der Aneinanderlagerung möglich. Einerseits könnten die Hauptvalenzketten durch VAN DER WAALSsche Kräfte gebunden sich ihrer ganzen Ausdehnung nach aneinanderlegen, und so ein echtes Mizell bilden. Andererseits wäre es auch möglich, dass die Ketten nur an wenigen Punkten durch Hauptvalenzen miteinander verknüpft sind. Das Verhalten des Solvatationsvolumens macht letzteres wahrscheinlicher. Lägen nämlich die Ketten dicht, so müssten ungeheuer dicke Solvathüllen vorliegen. Sind dagegen die Ketten nur an einzelnen Punkten verbunden, so könnte man annehmen, dass sie noch eine gewisse Beweglichkeit gegeneinander haben und sich infolgedessen jede Kette einzeln solvatisieren kann. Das grosse Molekül würde dann auch in sein Inneres Lösungsmittel aufnehmen können, und man käme ohne die Annahme einer übermässig grossen Solvathülle aus. Dass es sich hier um Reaktionen an Hauptvalenzen handelt, wird auch dadurch nahegelegt, dass, wie schon CASPARI[2]) mitteilt, die Alterungsreaktion durch Licht sehr beschleunigt wird. Neuerdings berichten STAUDINGER und BONDY[3]) über Versuche, die direkt einen Zusammenhang zwischen den Autoxydationen am Kautschuk und der Lichteinwirkung aufzeigen.

2. Gelatine.

Auf Grund der osmotischen und viscosimetrischen Messungen von KUNITZ[4]) können wir auch einige Aussagen über die in Lösung vorliegenden Teilchen der Gelatine machen. Aus den Werten der Tabelle 3 ergibt sich nach der oben angewandten Methode

$$q = 14{\cdot}2,\ l = 926\ \text{Å},\ d = 65{\cdot}2\ \text{Å}.$$

Die Zahl der in einem Gelatineteilchen vereinigten Hauptvalenzketten können wir nur ungenau abschätzen, da uns hier sichere röntgenographische Daten fehlen. Wäre die Gelatine wie das Seidenfibroin nur aus Glykokoll und Alanin aufgebaut, so wäre, wenn wir die Daten von HERZOG und JANCKE[5]) und BRILL[6]) zugrunde legen, eine Hauptvalenzkette vom Molekulargewicht 73000 etwa 4000 Å lang, und im Gelatineteilchen wären demnach etwa vier Hauptvalenzketten vereinigt. Da die Gelatine aber eine grössere Anzahl höherer Amino-

[1]) STAUDINGER und BONDY, Lieb. Ann. **488**, 153. 1931. [2]) CASPARI, loc. cit. [3]) STAUDINGER und BONDY, loc. cit. [4]) KUNITZ, loc. cit. [5]) HERZOG und JANCKE, Festschrift der Kaiser Wilhelm-Gesellschaft **1921**, 118. [6]) BRILL, Lieb. Ann. **434**, 204. 1923.

säuren enthält, ist die Gesamtlänge der in ihr vereinigten Hauptvalenzketten sicher kleiner als 4000 Å, und daher werden wohl nur zwei bis drei Ketten in einem Teilchen vereinigt sein.

Da die eben durchgeführten Rechnungen keine übermässige Dicke für die Solvathüllen der Gelatineteilchen ergeben haben, kann man vermuten, dass die Hauptvalenzketten, die die Teilchen zusammensetzen, ohne grössere Zwischenräume aneinanderliegen.

III. Besprechung der Ergebnisse.

Die Grundlage der vorangegangenen Betrachtungen war die Übereinstimmung des osmotischen und des viscosimetrischen Solvatationsvolumens, die, wie die Rechnungen zeigten, mit recht hoher Genauigkeit zutraf. Bestände diese Übereinstimmung nicht, so wäre es kaum möglich, aus Viscositätsmessungen molekularmorphologische Schlüsse zu ziehen, denn in der EISENSCHITZschen Gleichung kommen, wie schon gesagt, zwei unbekannte variable Grössen vor: Das Solvatationsvolumen und das Achsenverhältnis.

Die Möglichkeit, Viscositätsmessungen allein auszuwerten, ist an eine der beiden folgenden Voraussetzungen gebunden. Entweder müssen die Teilchen kugelförmig sein. In diesem Falle gilt die EINSTEINsche Gleichung, in der nur eine unbekannte Grösse $\frac{v}{V}$ vorkommt. Es gibt wohl nur wenige Systeme, in denen diese Voraussetzung mit einiger Wahrscheinlichkeit zutrifft.

Vielleicht gehört das von KRUYT und BUNGENBERG DE JONG[1]) untersuchte Agarsol zu diesen Systemen. Bemerkenswert ist, dass die beiden Autoren hier eine Konzentrationsabhängigkeit des Volumens der dispersen Phase fanden, die qualitativ der durch das Solvatationsgleichgewicht bestimmten Abhängigkeit entspricht. Sie berechneten nach der EINSTEINschen Gleichung aus Viscositätsmessungen das Volumen der dispersen Phase und fanden, dass dieses in einem Bereich geringer Konzentrationen schwächer als linear mit der Konzentration anstieg. Sie deuteten ihren Befund in demselben Sinne, der hier vertreten wird. Einen ähnlichen Effekt fand JAQUES LOEB[2]) an Ovalbumin, das nach SVEDBERG[3]) auch aus kugeligen Teilchen besteht.

Die andere Voraussetzung, unter der man Viscositätsmessungen allein molekularmorphologisch auswerten könnte, ist die, dass die Solvatation der Teilchen keine grosse Rolle spielt. Diese Voraus-

[1]) KRUYT und BUNGENBERG DE JONG, Kollch. Beih. **28**, 16. 1929. [2]) JAQUES LOEB, Die Eiweisskörper usw., S. 214, Tabelle 45. Berlin 1924. [3]) SVEDBERG, Koll. Z. **51**, 10. 1930.

setzung liegt der STAUDINGERschen Gleichung zugrunde. STAUDINGER begründet diese Annahme mit zwei Argumenten. Einmal damit, dass man für die hohe Solvatation, die hier anzunehmen wäre, Kräfte der gelösten Moleküle auf das Lösungsmittel voraussetzen müsste, die weiter reichten als anzunehmen erlaubt wäre. Aus den vorausgegangenen Rechnungen hat sich ergeben, dass diese Kräfte etwa 25 bis 30 Å weit reichen, eine Entfernung, die mit den sonstigen Befunden über derartige Kräfte wohl nicht in Widerspruch steht[1]). Sein anderes Argument besteht darin, dass die spezifische Viscosität nur sehr wenig von der Temperatur abhängt, während die Solvatation eine stärkere Temperaturabhängigkeit zeigen sollte. Indessen sind die Ergebnisse über die Temperaturabhängigkeit der Solvatation heute noch nicht ausreichend geklärt, um diesen Schluss mit Sicherheit ziehen zu können. Die Ergebnisse von KATZ[2]) stehen hier in Widerspruch zu denen von FRICKE und LUECKE[3]). Ausserdem finden die beiden letzteren Autoren einen Umkehrpunkt des Temperaturkoeffizienten bei höheren Solvatationsgraden, wodurch gerade in den hier behandelten Systemen die Verhältnisse vorläufig noch ganz unbestimmt bleiben.

Dagegen sprechen die osmotischen Messungen und viele andere Erfahrungen an lyophilen Solen stark für die Existenz der Solvathüllen, und die in dieser Arbeit ausgeführten Rechnungen zeigen, dass auch eine theoretisch durchsichtige Berechnung der Viscosität nur auf Grund der Annahme einer beträchtlichen Solvatation möglich ist.

Die STAUDINGERsche Voraussetzung geringer Solvatation ist in den Lösungen hemikolloider Stoffe eher gegeben, da in diesen, wie gezeigt wurde, durch den dort bestehenden hohen osmotischen Druck die Solvatation stark zurückgedrängt ist. Bei diesen Stoffen (nur dort ist sie ja auch durch STAUDINGER wirklich nachgewiesen) gilt daher seine Gleichung, die mit der EISENSCHITZschen Gleichung[4]), wie letzterer zeigte, in Zusammenhang gebracht werden kann, recht gut. Weiter hat sich ergeben, dass der qualitative Schluss, den STAUDINGER aus seinen Versuchen zieht, dass die Kautschukmoleküle gestreckte Fadenmoleküle sind, durch die in dieser Arbeit ausgeführten Berechnungen für frische Kautschuklösungen in vollem Umfang bestätigt werden konnten.

[1]) Die Kräfte, die zur Bildung der Solvathüllen führen, sind, wie in einer folgenden Veröffentlichung ausgeführt werden soll, ausserordentlich klein. [2]) KATZ, Ergebn. d. exakt. Naturw. **3**, 316. 1924. **4**, 154. 1925. [3]) FRICKE und LÜCKE, Z. Elektrochem. **36**, 309. 1930. [4]) EISENSCHITZ, loc. cit.

Für die gealterten Kautschuk- und Gelatinelösungen zeigte sich aber, dass die von STAUDINGER entwickelten Vorstellungen nicht ausreichen, um alle hier auftretenden Vorgänge zu erfassen. STAUDINGER führt jede Verminderung der Viscosität auf eine Verkrackung grösserer Moleküle zurück. Dieser Schluss ist, wie man jetzt sieht, einzuschränken, da die Viscosität nicht unmittelbar vom Molekulargewicht abhängt[1]). Eine Verminderung der Viscosität kann auf folgende drei ganz verschiedene Ursachen zurückgeführt werden:

1. Verkrackung langer Moleküle.
2. Rückgang der Solvatation.
3. Parallele Aneinanderlagerung langer Teilchen ohne Veränderung der Solvatation.

Alle diese Möglichkeiten sind beim Alterungsvorgang des Kautschuks realisiert. Welche dieser möglichen Ursachen in jedem einzelnen Fall zutraf, konnte unter Zuhilfenahme osmotischer Messungen sicher entschieden werden, da diese ohne auf eine weitere Hilfsmethode angewiesen zu sein, die Ermittlung des Molekulargewichts und der Solvatation erlauben.

In elektrolythaltigen Solen tritt noch eine weitere Möglichkeit auf, Viscositätsänderungen molekularmorphologisch zu erklären. Wie G. ETTISCH und G. V. SCHULZ[2]) nachgewiesen haben, treten in Proteinsolen bei p_H-Verschiebungen Änderungen der Raumbeanspruchung auf, die durch Spreizungsbewegungen der Hauptvalenzketten, die die Moleküle zusammensetzen, unter dem Einfluss elektrostatischer Kräfte zustande kommen.

Die hier angestellten Überlegungen gelten natürlich nur für solche Lösungen, in denen Viscositätsanomalien (die sich in Druckabhängigkeit der relativen Viscosität bzw. Verzerrungen des Geschwindigkeitsprofils[3]) äussern) nicht in nennenswertem Umfang auftreten. Je mehr ein System zu solchen neigt, bei um so geringeren Konzentrationen wird man an ihm die Messungen ausführen müssen, wenn man die hierdurch auftretenden Komplikationen umgehen will.

Die Übereinstimmung des osmotischen und des viscosimetrischen Solvatationsvolumens ist noch in anderer Hinsicht bemerkenswert. Die beiden Methoden der Messung sind grundlegend verschieden. Bei

[1]) Auch BÜCHNER und SAMWELL haben durch Vergleich osmotischer und viscosimetrischer Messungen diese Diskrepanz zwischen Molekulargewicht und Viscosität gefunden (Akad. Wetensch. Amsterdam **33**, 749. 1930). KRÜGER und GRUNSKY kommen auf Grund von Diffusionsmessungen zu demselben Ergebnis (Z. physikal. Ch. (A) **150**, 130. 1930). [2]) G. ETTISCH und G. V. SCHULZ, Bioch. Z. **239**, 48. 1931. [3]) KROEPELIN, Z. physikal. Ch. **149**, 291. 1930.

der osmotischen Methode misst man das Volumen auf Grund einer Stossbewegung der Teilchen, bei der es als das Volumen herauskommt, das den Teilchen für ihre Bewegungen nicht zur Verfügung steht. In den Viscositätsmessungen zeigt sich dieses Solvatationsvolumen der Teilchen auch gegenüber einer Scherbewegung als konstant. Dieses ist wohl ein vollkommener Beweis für die Existenz der Solvathüllen in der Art und in dem Umfang, wie sie bisher aus osmotischen Messungen gefolgert worden sind. Der Umstand, dass für das Solvatationsvolumen mit zwei verschiedenen Methoden derselbe Wert gefunden wird, deutet darauf hin, dass das in den Solvathüllen gebundene Lösungsmittel sich von dem nichtgebundenen Lösungsmittel kinetisch stark unterscheidet. Hierdurch ist auch die Voraussetzung sichergestellt, die in der vorangegangenen zweiten Arbeit als Grundlage der thermodynamischen Ableitung benutzt wurde.

Auf Grund dieser Ergebnisse kann ferner eine in den vorangegangenen Arbeiten noch offen gelassene Frage beantwortet werden. Aus kinetischen Überlegungen[1]) müsste man eigentlich folgern, dass das osmotisch gemessene Solvatationsvolumen grösser als das wahre Solvatationsvolumen ist. Allerdings sprach ein Befund der ersten Arbeit schon dafür, dass dieses nicht der Fall ist, nämlich die völlige Übereinstimmung der Solvatationsvolumina in Solen und in Gelen. Da, wie man jetzt sieht, die Viscositätsmessungen wieder denselben Wert für das Solvatationsvolumen ergeben, kann man wohl endgültig den osmotischen Wert als den unmittelbar richtigen ansehen.

Zusammenfassung.

1. Für den osmotischen Druck kolloider Lösungen gilt die Gleichung

$$P_0(1 - cs) = \frac{c}{M} RT, \tag{2}$$

die erlaubt, durch Messungen des osmotischen Druckes das Molekulargewicht der gelösten Substanz M und das spezifische Solvatationsvolumen s zu ermitteln. Die Eisenschitzsche Gleichung für die spezifische Viscosität

$$\eta_{sp} = 0{\cdot}159\, cs \frac{l}{d \log \frac{2l}{d}} \tag{6b}$$

enthält zwei unbekannte Variable, s und das Achsenverhältnis $\frac{l}{d}$, sie kann daher nur ausgewertet werden, wenn man eine dieser beiden

[1]) Siehe hierüber Jaeger, Z. physikal. Ch. **93**, 275. 1919.

Variablen durch eine andere Messung festlegt. Unter der Voraussetzung, dass bei der Viscosität und beim osmotischen Druck dasselbe Solvatationsvolumen auftritt, kann man das in Gleichung (6b) auftretende s durch eine osmotische Messung ermitteln. Ist so s bekannt und wird η_{sp} durch eine Viscositätsmessung erhalten, so kann man mit Hilfe der Gleichung (6b) $\frac{l}{d}$ berechnen. Kennt man M, s und $\frac{l}{d}$, dann sind auf Grund einfacher geometrischer Betrachtungen die absoluten Dimensionen der Teilchen berechenbar.

2. Es wird zunächst bewiesen, dass das osmotische Solvatationsvolumen mit dem viscosimetrischen übereinstimmt. Das gelingt dadurch, dass man, wenn M und s durch eine osmotische Messung bekannt ist, auf Grund der STAUDINGERschen Annahme, dass in frischen Kautschuklösungen Fadenmoleküle vorliegen, aus röntgenographischen Daten die Länge und den Durchmesser der Teilchen errechnen kann, ohne auf eine Viscositätsmessung angewiesen zu sein. Da dann alle Grössen auf der rechten Seite von Gleichung (6b) bekannt sind, kann man auf diese Weise die Viscosität der Lösung vorausberechnen. In frischen Kautschuklösungen stimmt die so berechnete und die gemessene Viscosität sehr gut überein.

Hiermit ist gleichzeitig die Annahme, dass in frischen Kautschuklösungen gestreckte Fadenmoleküle vorliegen, bewiesen. Im Gegensatz zu STAUDINGER sind aber die Moleküle stark solvatisiert. Eine Kautschuklösung in Benzol enthält z. B. Teilchen von der Länge 7550 Å und dem Durchmesser 61·5 Å. Die Solvathüllen der Teilchen müssen also eine Dicke von 25 bis 30 Å haben. Die STAUDINGERsche Beziehung zwischen Viscosität und Molekulargewicht, die auf der Annahme geringer Solvatation beruht, ist von hemikolloiden auf kolloide Lösungen nicht extrapolierbar.

3. Für hemikolloide Lösungen, in denen die STAUDINGERsche Beziehung gilt, wird nachgewiesen, dass die Solvatation sehr gering ist. Der Durchmesser der Teilchen eines Kautschukabbauprodukts beträgt z. B. 20·7 Å, seine Solvathülle kann daher nur etwa 1 bis 2 Moleküllagen dick sein. Es wird gezeigt, dass die geringe Solvatation der niedermolekularen Substanzen nicht Folge einer geringeren Lösungsmittelaffinität derselben ist, sondern Folge des in ihren Lösungen herrschenden hohen osmotischen Druckes.

4. Nachdem die Übereinstimmung des osmotischen und des viscosimetrischen Solvatationsvolumens nachgewiesen ist, kann man

auch die Dimensionen von Teilchen, deren Länge aus röntgenographischen Daten nicht bekannt ist, auf Grund der Gleichungen (2) und (6b) mit Hilfe paralleler osmotischer und viscosimetrischer Messungen bestimmen

Diese Methode wird auf den Alterungsprozess von Kautschuklösungen angewandt. Es ergibt sich, dass dieser aus drei Gruppen durcheinanderlaufender Reaktionen besteht: 1. Verkrackung grösserer Moleküle, 2. chemische Änderungen, die sich in Veränderungen der Solvatationswerte äussern, 3. parallele Aneinanderlagerung der Spaltstücke zu Bündeln von (etwa 5 bis 10) Hauptvalenzketten. Die Vorgänge 1. bis 3. lassen sich in jedem einzelnen Fall mit Hilfe der hier angegebenen Methode sicher voneinander unterscheiden.

Die untersuchte Gelatinelösung enthält Teilchen von 926 Å Länge, die aus etwa zwei bis drei Hauptvalenzketten zusammengesetzt sind.

Herrn Prof. Dr. H. Freundlich danke ich vielmals für sein liebenswürdiges Interesse an dieser Arbeit.

Die Bildungswärme von Chlorwasserstoff.

Von

H. v. Wartenberg und **K. Hanisch.**

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 14. 8. 32.)

Durch Synthese von reinem Chlor und Wasserstoff wurde die Bildungswärme des Chlorwasserstoffs zu 21·89 ± 0·01 kcal bestimmt.

1. Herr W. A. Roth[1]) hat in letzter Zeit mehrfach die Vermutung geäussert, dass die bisher als Standardwert betrachtete Bildungswärme von *HCl* von 22000 cal von Thomsen um 0·5 bis 0·8% zu hoch sei, da nur hierdurch manche andere Wärmetönungen in Übereinstimmung zu bringen waren. Es erschien deshalb wünschenswert, diese Zahl mit modernen Hilfsmitteln mit einer Genauigkeit von mindestens $1^0/_{00}$ erneut zu bestimmen. Als einfachste und sicherste Methode empfahl sich dazu die Synthese durch „Verbrennen" von Cl_2 in H_2. Das Cl_2 wurde in flüssigem Zustand in einem Glasrohr gespeichert und dieses vor und nach dem Versuch gewogen. In dem abströmenden Gas wurde die gebildete *HCl* nicht bestimmt, sondern nur auf etwaige Anwesenheit von Cl_2 geprüft.

2. Das Calorimeter bestand aus einem 3 Liter fassenden vernickelten Messingtopf, der in einem grossen Wassermantelgefäss stand, mit einem Whiteschen Schutzmantel aus 0·7 mm dicken *Al*-Blech in 5 mm Abstand umgeben. Oben war der Topf durch zwei übereinanderliegende mit Filz beklebte *Al*-Blechdeckel geschützt. Die Zimmertemperatur konnte durch eine einfache Reguliereinrichtung bei 24° auf 0·1° konstant gehalten werden, trotzdem die Aussentemperatur von −20° bis +20° schwankte und die Dampfheizung recht mangelhaft funktionierte. Es wurde dazu ein 1 cm weites Bleirohr um das halbe Zimmer herum schräg von oben nach unten an der Wand befestigt und mit Petroleum gefüllt (etwa 0·5 Liter). Dieses wirkte auf ein Quecksilberventil wie bei einem Thermostaten, das die Gaszufuhr zu einem einfachen Gasofen regelte als veränderliche Zusatzheizung. Ein registrierender Thermograph kontrollierte die Gleichförmigkeit der Temperatur.

[1]) Siehe z. B. Landolt-Börnstein-Roth, Physikal.-chem. Tabellen, Erg.-Bd. II, S. 1498. 1931.

Der Reaktionsraum (Fig. 1) bestand aus einem Glaszylinder mit angeschmolzenen Zuleitungen für die Gase und einer doppelten Glasschlange von 7·5 mm lichter Weite und 4 m Länge zu ihrer Abführung. Die Platindrähte für die Zündfunken waren in diese Röhren verlegt. Das Zuleitungsrohr für das Cl_2 war nur 1 mm weit, so dass die darin verbleibende unvereinigte Cl_2-Menge (6·0 mg) gegenüber der vereinigten Menge (5 bis 6000 mg) als kleine Korrektion abgezogen werden konnte. Von oben war ein Platinblech von 2 cm Durchmesser, an *Pt*-Drähten hängend, eingeschmolzen, so dass die heissen Flammengase nicht direkt gegen die Anschmelzstelle des Abzugsrohres strömten. In dem Calorimeter befanden sich noch ein elektrisch betriebener Schraubenrührer, ein Heizwiderstand für die Wasserwertsbestimmung, ein kalibriertes Tischersches Beckmann-Thermometer, ein kleiner schräggestellter Spiegel, in dem man durch ein Loch im Calorimeterdeckel den Funken und die Flamme beobachten konnte. Es konnte noch ein Reagensglas, durch das Kühlwasser getrieben wurde, eingesteckt werden, um das Calorimeter nach einem Versuch stets etwa 1° unter Zimmertemperatur abkühlen zu können. Wurde das Calorimeterwasser wärmer, so verdampfte leicht etwas Wasser und schlug sich sichtbar an dem kälteren *Al*-Deckel nieder, so dass der Wasserwert etwas schwankte. Bei der Herstellung der Gase war auf peinlichste Fernhaltung von O_2 und H_2O zu achten, da im Calorimeter gebildetes Wasser teils durch seine Bildungswärme (aus O_2) teils durch die grosse Absorptionswärme von HCl stören konnte. Der benutzte Bombenwasserstoff wurde daher durch zwei 30 cm lange 300° bis 400° heisse *Pt*-Asbeströhren geleitet, durch eine Spiralwaschflasche mit CrO_3-haltiger H_2SO_4 gewaschen und schliesslich durch ein weites Rohr mit P_2O_5 getrocknet, das sich nicht sichtbar veränderte. Auch bei

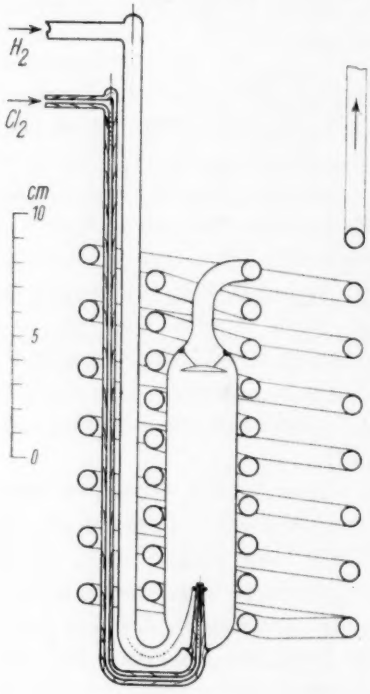

Fig. 1.

Pausen strömte fortwährend ein langsamer H_2-Strom durch die Apparatur. Vor Beginn der Versuche wurde das Calorimeter durch einen Tauchsieder auf 100° erwärmt und stundenlang trockner H_2 durchgeleitet zur Beseitigung der Wasserhaut. In der Tat blieb auch das Glasgefäss nach Dutzenden von Versuchen völlig blank und es traten

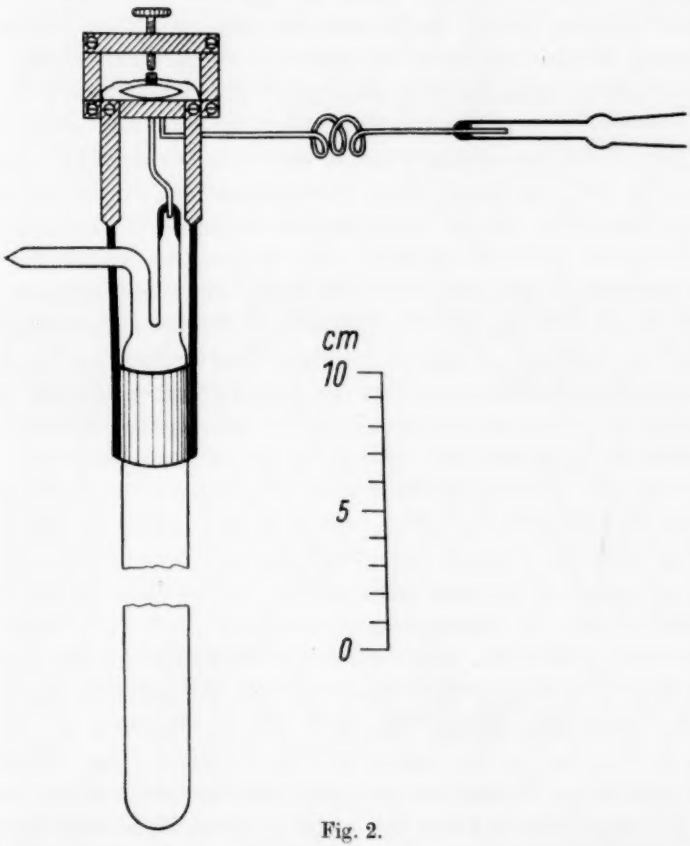

Fig. 2.

keinerlei Nebel auf. Das Cl_2 wurde aus einer Bombe in das in fester CO_2 steckende 32 cm lange Glasrohr geleitet (Fig. 2) und nach Füllung zu etwa $^2/_3$ die Zuleitungsröhre abgeschmolzen. An das Ableitungsröhrchen war erst ein Stückchen Bleiglasrohr angeschmolzen und in dieses die 1·2 mm dicke *Pt*-Röhre eines Bodensteinventils[1]), das in

[1]) M. Bodenstein, Z. physikal. Ch. **85**, 113. 1913. (B) **51**, 1640. 1918. Zu beziehen von W. C. Heraeus, Platinschmelze, Hanau a. M.

einem Messingrahmen gefasst auf dem Glasrohr mit etwas Siegellack aufgekittet war. Da es bei diesem Ventil nur darauf ankommt, den verschliessenden *Pt-Ir*-Kegel um den Bruchteil eines Millimeters zu heben, erschien die ursprüngliche Konstruktion überflüssig gross. In der Tat gaben zwei am Rande verschweisste glatte *Pt*-Bleche von 25 mm Durchmesser einen völlig genügenden Spielraum. Niedergepresst wird der Kegel durch eine im Messingrahmen angebrachte feingängige eiserne Schraube, hochgehoben durch eine an einem am oberen *Pt*-Blech aufgelöteten Stift angreifende kleine Blattfeder. Das Ventil ohne Rahmen wiegt nur etwa 13 g und kann mit seinem dünnwandigen Ableitungsröhrchen leicht mit Glas verschmolzen werden. Die Ventile hielten so dicht, dass in 24 Stunden keine Gewichtsänderung festzustellen war. An das Ableitungsrohr war noch ein kleines *Pt*-Spiralrohr zur grösseren Beweglichkeit angelötet und an dieses ein Glasschliff. Dieser passte auf das Zuleitungsrohr zum Calorimeter und konnte, mit einer Spur nicht kristallisierender Phosphorsäureschmiere[1]) geschmiert, mit einer Gewichtskonstanz von weniger als $^1/_{10}$ mg ab und aufgesteckt werden, nachdem der Schliff vorher mit etwas Wasser gesäubert war. Das Cl_2-Gefäss konnte mit einem Fuss auf eine 1-kg-Präzisionswaage gestellt und auf $^1/_{10}$ mg genau gewogen werden unter Tarierung mit Messinggewichten und Wägung des verdampften Cl_2 mit von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt geeichten Gewichten. Bei dem kleinen spez. Gewicht des flüssigen Cl_2 (1·4) war die Anbringung einer Vakuumkorrektion nötig, indem zu den durchschnittlich etwa 5 g betragenden verbrauchten Mengen etwa 3 mg addiert werden mussten. Während des Versuchs tauchte das Glasrohr in ein grosses Becherglas mit Wasser bis beinahe zum Messingrahmen ein, um die Abkühlung des Cl_2 durch das Verdampfen zu kompensieren. Kurz vor dem Aufstecken des Cl_2-Schliffs auf das Calorimeter wurde dessen lose verschlossene Zuleitungsröhre geöffnet, so dass H_2 durch sie abströmte und den lose aufgesteckten Cl_2-Schliff ausspülte. Vor der Füllung mit Cl_2 waren in das Glasrohr einige Kubikzentimeter konzentrierter H_2SO_4 eingefüllt und ausgekocht. Das Cl_2 sammelte sich über dieser und war so völlig trocken. Bekanntlich greift Cl_2 H_2SO_4 nicht an, wie der technische Gebrauch von H_2SO_4 zum Schmieren der Cl_2-Kompressoren lehrt. In der Tat blieb die H_2SO_4 wasserklar und hell. Besondere Versuche ergaben, dass das Cl_2 nicht in Betracht

[1]) W. A. Boughton, J. Am. chem. Soc. **52**, 2813. 1930.

kommende Spuren unkondensierbarer Gase gelöst enthielt. Zur Prüfung wurden etwa 15 g in *NaOH* geleitet, die Gewichtszunahmen derselben bestimmt und die kleine Blase von etwa 0·1 cm³ unabsorbierter Gase gemessen, was 0·03‰ (Volumen) entsprach, also zu vernachlässigen war, auch wenn es sich nur um O_2 gehandelt hätte. Auf *HCl* wurde nach BODENSTEIN geprüft durch Einleiten des Cl_2 in konzentrierte *KJ*-Lösung, Abfiltrieren des festen Jods mit einem Porzellanfiltertiegel, Entfärben der Lösung mit $Na_2S_2O_3$ und Zufügen von neutraler $NaJO_3$-Lösung. Bei Gegenwart von *HCl* wäre titrierbares Jod freigemacht. Zwei Versuche mit Bombenchlor, also ohne die Fraktionierung beim Überfüllen in das Glasrohr, gaben mit 7·2 und 6 g Cl_2 keine Spur von Bräunung, die durch 0·01 cm³ $^1/_{20}$ norm. *HCl* sofort zu erreichen war. Die bei den späteren Versuchen benutzten etwa 5 g Cl_2 enthielten also weniger als 0·013 mg *HCl*. Auf CO_2 wurde in der Weise geprüft, dass das Bombenchlor erst durch eine gewogene Spiralflasche mit saurer $KAsO_2$ strömte, die das Cl_2 wegnahm, an welche eine kleine Waschflasche mit $BaCl_2$ gesättigter $Ba(OH)_2$-Lösung angeschlossen war. Die Arsenitlösung war erst mit CO_2-freier Luft völlig vom CO_2 befreit. Zum Schluss wurde noch CO_2-freie Luft durch die Apparatur geschickt, um auch sicher alle CO_2 in die Barytlösung zu bringen. Zwei Versuche mit 2 und 5 g Cl_2 liessen die Barytlösung völlig blank, auch an der Eintrittsstelle des Gases bildete sich kein weisser Ring. Wurden dem Luftstrom (durch Glühen von 1 mg $NaHCO_3$) etwa 0·5 mg CO_2 beigemischt, so trat sofort ganz starke Trübung auf. CO_2 war somit in dem zu den thermischen Versuchen benutzten 5 g Cl_2 wesentlich weniger als $^1/_{10}$ ‰. Da das Cl_2 somit praktisch rein war, wurde davon abgesehen, wie erst beabsichtigt war, erst $AuCl_3$ herzustellen und dieses durch Glühen zu zersetzen.

Zur Wasserwertsbestimmung wurde eine Manganinspirale benutzt, auf ein Glasrohr aufgewickelt und mit Bakelitelack 821 überzogen, was sich sehr bewährte. Ihr Widerstand wurde vor und nach den Versuchen zu 16·076 Ohm gemessen mit einer grossen WOLFFschen Präzisionsmessbrücke. Diese wurde wiederum mit einem so gut wie ungebrauchten WOLFFschen Präzisionswiderstand geprüft, mit dem sich 16·05 Ohm stöpseln liessen in völliger Übereinstimmung mit der Brücke. Die 0·8 mm dicken *Cu*-Zuleitungen tauchten auf 60 cm nicht in das Wasser, so dass, einer Leitfähigkeit von $5·8 \cdot 10^5$ entsprechend, 0·020 Ohm für den Heizwiderstand nicht in Betracht kommen. Die

Energie wurde mit einem $AgBF_4$-Coulometer gemessen[1]). Obwohl nachgewiesen ist, dass dieses Coulometer mit einer grösseren Genauigkeit als $1^0/_{00}$ dieselben Werte ergab wie ein schwer zu behandelndes Silbernitratvoltameter und somit an der Genauigkeit der Energiemessung eigentlich kein Zweifel bestehen konnte, prüften wir dies doch noch gesondert, indem wir in ein und demselben Versuch ohne Berücksichtigung der entwickelten Calorien die Watt massen mit dem Ag-Coulometer und durch Kompensation der Spannung am Heizwiderstand. Hierzu diente ein grosser Kompensationsapparat von Hartmann & Braun mit einem DIESSELHORST-Spiegelgalvanometer und einem von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt geeichten WESTON-Element, das in Übereinstimmung gefunden wurde mit einem anderen vor kürzerer Zeit von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt geeichten WESTON-Element. Es wurden so gefunden:

mg Ag	Ag Coulometer	$\frac{e^2}{w}$		Differenz der Watt in $^0/_{00}$
	Watt	Volt	Watt	
$322{\cdot}2_5$	3298·2	$9{\cdot}400_7$	3298·3	0·03
392·0	3294·0	9·395	3294·4	0·13
$353{\cdot}3_5$	2973·7	9·410	2974·3	0·20
$392{\cdot}1_5$	3296·5	9·398	3296·5	0

Die entschieden bequemere Coulometermethode ergab also innerhalb etwa $0{\cdot}1^0/_{00}$ dieselben Werte wie die Kompensationsmethode.

Der Heizstrom wurde einer grossen, zu den Messungszeiten sonst nicht benutzten 110-Volt-Batterie entnommen. Die Zeit (etwa 600 Sekunden) wurde mit einem im Geodätischen Institut der Hochschule verglichenen Schiffschronometer gemessen. Es wurde angenommen $1\text{ cal} = 4{\cdot}184_2$ Watt/sec.

Bei den Versuchen wurde die Strömungsgeschwindigkeit des H_2 auf 450 cm³/min gehalten und zum Schluss bei einigen Versuchen auf die Hälfte reduziert, um festzustellen, ob der Wärmeaustausch vollkommen war. Chlor strömte etwa mit 200 bzw. 100 cm³/min, was eine etwa 1·5 cm hohe Flamme ergab. Der Zündfunken (aus einem kleinen Induktorium mit 10^6 Ohm Silitwiderstand im Sekundärkreis) wurde nur 8 Sekunden am Anfang spielen gelassen. Die Funkenwärme konnte nicht gemessen werden. Die im Absorptionsapparat entstandene Salzsäure wurde mit etwas KJ-Stärkelösung versetzt und mit

[1]) H. v. WARTENBERG, Z. Elektrochem. **36**, 255. 1930.

$^1/_{100}$ norm. $Na_2S_2O_3$ titriert. Die gegen die 5 bis 6000 mg vereinigten Chlors nicht in Betracht kommenden so gefundenen Zehntel Milligramm unvereinigtes Cl_2 sind in der Schlusstabelle aufgeführt.

Die Korrektur für die Gangänderung wurde nach der Methode von W. Biltz[1]) vorgenommen. Die spezifische Gangänderung K nach Roth schwankte während der gesamten Versuche zwischen 0·0015 und 0·0018. Der Wasserwert wurde an jedem Tag bei zwei bis drei „Verbrennungen" vor und nach diesen gemessen. Die Unterschiede beider betrugen 0·1 bis 0·3‰. Alles übrige ergibt die Tabelle 1, die sämtliche nach Beendigung der Vorversuche gemachten Versuche enthält. Die letzten drei Versuche sind mit der halben Strömungsgeschwindigkeit der ersten sechs gemacht. Die Wärmetönung ist (mit 35·457 als Atomgewicht des Cl berechnet): 21893 ± 5 cal.

Tabelle 1.

Nr.	Wasserwert vorher	Wasserwert nachher	Mittl. Wasserwert	Differenz in ‰	Cl_2 g	Unvereinigtes Cl_2 in mg	Korr Δt °C	Gangkorrektion °C	cal/Mol HCl
1	3022·0	3022·8	3022·4	0·3	5·7827	0·1	1·1812	0·0298	21890
2	3022·0	3022·8	3022·4	0·3	5·4853	0·2	1·1199	0·0381	21879
3	3022·0	3022·8	3022·4	0·3	6·8100	0·0	1·3907	0·0373	21884
4	3022·0	3022·8	3022·4	0·3	5·2898	0·4	1·0815	0·0215	21910
5	3019·8	3020·7	3020·2	0·1	5·5186	0·2	1·1270	0·0210	21869
6	3019·8	3020·7	3020·2	0·1	5·8930	0·0	1·2058	0·0182	21912
7	3019·5	3020·4	3020·0	0·2	2·6186	0·3	0·5361	0·0199	21922
8	3019·5	3020·4	3020·0	0·2	2·9221		0·5975	0·0205	21896
9	3019·5	3020·4	3020·0	0·2	2·2975	0·1	0·4694	0·0267	21878

Der wahrscheinliche mittlere Fehler wird bekanntlich bei so kurzen Zahlenreihen stets etwa $^1/_2$ zu klein berechnet. In Wirklichkeit darf man den Fehler auf etwa 10 cal schätzen und als Resultat aufstellen:

$$^1/_2\,H_2 + {}^1/_2\,Cl_2 = HCl + 21890 \pm 10\ (\pm {}^1/_2\,{}^0/_{00}) \text{ bei } 24^\circ\,C.$$

[1]) W. Biltz, Z. anorg. Ch. **121**, 7. 1922.

Danzig, Physikalisch-chemisches Institut der Technischen Hochschule.

Bücherschau.

Die Katalyse in der angewandten Chemie, von T. P. Hilditch. Übersetzt und mit Ergänzungen versehen von Dr. E. Naujoks. XXI und 355 Seiten. Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig 1932. Preis brosch. M. 20.—, geb. M. 22.—.

Der Zweck dieser monographischen Darstellung soll nicht sein, eine erschöpfende Beschreibung der katalytischen Reaktionen zu geben, sie soll vielmehr einen kurzen Überblick über die wichtigsten dieser Prozesse vermitteln. Das Buch wendet sich also nicht an den Hochschuldozenten, der ganz bestimmte katalytische Probleme wissenschaftlich bearbeitet, und auch nicht an den Betriebschemiker, welcher eine spezielle katalytische Reaktion überwacht, sondern mehr an den grossen Kreis derjenigen jungen Chemiker, die von den katalytischen Erscheinungen angezogen werden und sich ihnen teils wissenschaftlich, teils technisch widmen wollen. Wenn sich jemand darüber orientieren will, wo überall die Katalyse bei Gasreaktionen entscheidend eingreift oder welche besonders wichtigen Produkte in der Technik mit ihrer Hilfe hergestellt werden, dann soll er das Buch von Hilditch zur Hand nehmen.

Dort findet er zunächst zwei sehr übersichtliche und instruktive Tabellen. Die erste enthält die wichtigsten katalytischen Reaktionen aufgezählt, die zweite die nach ihnen hergestellten Produkte. In der ersten sind zunächst die Gasreaktionen angegeben, die durch feste Oberflächen katalysiert werden, dann die Flüssigkeitsreaktionen mit festen Katalysatoren, ferner die Fermentkatalysen und endlich die Reaktionen in homogener Phase. Die zweite Tabelle enthält alphabetisch geordnet die wichtigsten technischen Produkte, die katalytisch hergestellt werden, nebst ihren Ausgangsprodukten und dem verwendeten Katalysator.

Der erste Teil des Buches gibt eine kurze, aber sehr präzise Übersicht über die allgemeine, heute vorherrschende Auffassung der katalytischen Elementarprozesse. Es wird die Theorie der heterogenen Katalyse auf Grundlage der aktiven Stellen einer Oberfläche kurz geschildert, dann darauf hingewiesen, dass man von vornherein in der Grösse und Aktivität einer Oberfläche Hinweise auf ihre katalytische Wirksamkeit besitzt und endlich die Vergiftung und Aktivierung der Katalysatoren besprochen. Der beschränkte Raum verbietet ein Eingehen auf Details, doch ist es dem Verfasser gelungen, in sehr geschickter Weise die wichtigsten Punkte hervorzuheben.

Es ist dann eine kurze Erörterung der Enzymreaktionen angeschlossen und endlich die Theorie der homogenen Katalyse kurz entworfen. Überall wird auf die wichtigsten Originalarbeiten und besonders auf eingehendere Spezialwerke in einer Weise aufmerksam gemacht, die dem Leser das weitere Vordringen erleichtert.

Der zweite Teil behandelt die Katalyse an der Oberfläche fester anorganischer Substanzen, und bildet seiner praktischen Bedeutung entsprechend den Hauptteil der ganzen Darstellung (170 Seiten). Hier werden der Reihe nach die wichtigsten technisch-katalytischen Verfahren durchbesprochen und zwar besonders bezüglich ihrer technischen Ausgestaltung. Man findet aber auch die Ergebnisse wissenschaftlicher Arbeiten eingestreut, welche die Darstellung nach der theoretischen Richtung

ergänzen. Schliesslich sind besonders beim Ammoniakverfahren und bei der Schwefelsäure auch die wirtschaftlichen Grundlagen gestreift.

Der dritte Teil ist den Fermentprozessen gewidmet. Er behandelt zunächst die alkoholische Zuckergärung und die Glyceringewinnung. Dann wird die Darstellung organischer Säuren durch fermentativen Zuckerabbau und durch biochemische Oxydation von Alkohol besprochen und endlich auf die Gärungsindustrien der Stärke und der Cellulose übergegangen.

Der vierte Teil behandelt die homogene Katalyse in flüssigen Systemen. Hier tritt besonders die an das Acetylen anschliessende Industrie; die Darstellung des Acetaldehyds, der Essigsäure und ihrer Derivate nimmt einen gebührenden Raum ein.

Den Schluss bildet ein Literaturanhang, in dem die wichtigsten Originalabhandlungen nebst einigen Patenten aufgeführt sind. Leider ist diese Zusammenfassung weder alphabetisch noch zeitlich geordnet, sondern bezieht sich nur auf die in dem Buch selbst gegebene Reihenfolge der Zitate.

Die Übersetzung durch E. Naujoks lässt es nicht empfinden, ein fremdsprachiges Buch vor sich zu haben, und schliesst sich den in Deutschland gebräuchlichen Ausdrucksweisen geschickt an.

Als ein Mangel muss wohl das völlige Fehlen von Figuren empfunden werden, obwohl der Verfasser selbst im Vorwort darauf hinweist, dass er es aus Gründen der Raumersparnis absichtlich so gewollt habe. Es lässt sich aber doch auch der Standpunkt vertreten, dass glücklich gewählte Figuren im Text sehr viel Raum ersparen können und ein rascheres und tieferes Verständnis vermitteln.

Aber dieser kleine Mangel wiegt die Vorteile des Büchleins nicht auf. Es kann jedem, der sich wissenschaftlich und technisch mit der Katalyse bekannt machen will, als ein lakonischer aber wohlüberlegt auswählender Berater bestens empfohlen werden.

H. Mark.

Mathematische Grundlagen der Quantenmechanik, von Johann v. Neumann. (Die Grundlehren der mathematischen Wissenschaften in Einzeldarstellungen, Bd. 38.) 262 Seiten mit 4 Figuren. Julius Springer, Berlin 1932. Preis brosch. M. 18.—, geb. M. 19.60.

Der Titel dieses Buches — der mit dem Inhalt mit einer in der physikalischen Literatur schon kaum mehr üblichen Genauigkeit übereinstimmt — ist so zu verstehen, dass nicht die Rechentechnik der Quantenmechanik, sondern die mathematische Einwandfreiheit ihrer prinzipiellen Grundlagen untersucht werden soll. Eine solche Untersuchung ist dem Mathematiker unentbehrlich, dem ja bei den Beweismethoden des Physikers häufig die Haare zu Berge stehen. Für den Physiker — der ja an die mathematische Exaktheit nicht aus Leichtsinn geringere Anforderungen stellt, sondern weil er überzeugt ist, dass physikalisch vernünftige Fragestellungen nicht auf mathematische Widersprüche führen können — wird sie interessant sein, denn er sieht so den direkten Zusammenhang seiner anschaulichen Erwartungen mit der strengen Mathematik. Sie ist um so interessanter in dem vorliegenden Buch, weil die durch die mathematische Verfeinerung entstehende Komplikation dadurch aufgewogen wird, dass die physikalische Bedeutung jedes Beweises oder Axioms geschickt durch qualitative Erläuterung klar gemacht wird.

Das gilt besonders für Kapitel 1 bis 4, in denen die allgemeinen Methoden der Quantenmechanik — die Transformationstheorie — dargelegt werdeu. Von den üblichen Darstellungen wird — abgesehen von den erwähnten mathematischen Verfeinerungen und der Bevorzugung einer für den Mathematiker geläufigen Terminologie — darin abgewichen, dass der Gebrauch der DIRACschen δ-Funktion umgangen wird. Dem Physiker erscheint dies bedauerlich, denn er wird sich diese bequeme Rechenmethode ungern verbieten lassen, und erwartet vom Mathematiker eigentlich einen Formalismus, der ihm zeigt, warum und in welchen Grenzen der Gebrauch dieser singulären Funktion zu richtigen Resultaten führt.

Das 5. Kapitel geht auf den Zusammenhang zwischen Quantenmechanik und Thermodynamik ein, d. h. auf die quantenmechanische Deutung der Begriffe „Entropie" „Unordnung" usw. Hier geht NEUMANN mit vielen interessanten Bemerkungen über den Rahmen der üblichen Darstellungen hinaus. Es liessen sich jedoch hier einige Einwände erheben, besonders gegen seine Definition der makroskopischen Entropie.

Das Schlusskapitel behandelt die Rolle des Messvorgangs im Formalismus. Nach Ansicht des Referenten ist es bedauerlich, dass Axiome über den Messvorgang benutzt wurden (Wiederholbarkeit), die, obwohl mathematisch einwandfrei, zum Aufbau der Theorie jedoch nicht erforderlich, und bei wirklichen Messungen nicht erfüllt sind. Auch in einzelnen anderen Punkten wäre wohl ein engerer Anschluss an physikalische Begriffe möglich und erwünscht. Ferner ist es schade, dass die Quantelung von kontinuierlichen Wellenfeldern nur andeutungsweise betrachtet wird, weil gerade hier die Theorie nicht in Ordnung ist und eine exakte Analyse zeigen würde, dass man mit den bisherigen Methoden nicht zu sinnvollen Begriffen kommt. Trotz dieser — geringfügigen — Einwände wird dieses Buch aber für den Mathematiker und den Theoretiker von grossem Interesse sein.

R. Peierls.

Nach der Drucklegung eingegangene Berichtigung.

In der Abhandlung von S. J. SSOKOLOF und A. H. PASSYNSKY

„Über Glaselektroden",

Z. physikal. Ch. (A) 160, 366. 1932, ist folgendes zu berichtigen:

Die Ergebnisse der Messungen in unserem Artikel sind, aus Mangel an Raum, nur in Form von Kurven angeführt worden. Leider sind bei der Korrektur der Figuren Ungenauigkeiten in der Bezeichnung der den experimentellen Ergebnissen entsprechenden Punkte übersehen worden, welche zu Irrtümern Anlass geben.

Auf den Figuren muss man die Punkte, unabhängig von der Art ihrer Bezeichnung, auf die Kurve beziehen, neben welcher sie aufgetragen sind. Dazu ist zu bemerken, dass überall die zur Abszissenachse am nächsten liegenden Kurven sich auf *LiOH*, die weiter liegenden auf *NaOH* und die am weitesten liegenden auf *KOH*, *RbOH* und *CsOH* beziehen.

Autorenregister von Band 161.

Becker u. Roth, Die Bildungswärmen von Indiumtrioxyd und Germaniumdioxyd 69.
Berl und Weingärtner, Über Entzündungspunkte von aktiven Kohlen 315.
Bodforss und Holmqvist, Die Antimonelektrode 61.
Braune und Giertz, Über die Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante und der Dichte des Nitrobenzols in der Nähe des Schmelzpunktes 389.
Bružs, Zur Theorie der Konzentrationspolarisation 83.
Bull, Bemerkungen zur Kryolyse lyophiler Kolloide 192.
Centnerszwer und Heller, Kinetik der Umwandlung der Metallionen in Neutralatome unter der Einwirkung des metallischen Zinks 113.
Cohen und van Hengel, Die Metastabilität der Elemente und Verbindungen als Folge von Enantiotropie oder Monotropie. XVI. Fällungsreaktionen I. 161.
— — Die Metastabilität der Elemente und Verbindungen als Folge von Enantiotropie oder Monotropie. XVII. Fällungsreaktionen II. 179.
Ekwall, Die Leitfähigkeit der Natriummyristatlösungen bei verschiedenen Temperaturen 195.
— Die Leitfähigkeit alkylierter Ammoniumpikrate in wässeriger Lösung bei 0°, 25° und 90°. I. 211.
Eucken und Fajans, Empfehlung bestimmter thermodynamischer Formelzeichen seitens der Deutschen Bunsengesellschaft (im Auftrage mitgeteilt) 233.
Farkas, Über die elektrische Leitfähigkeit der Alkalimetall-Lösungen in flüssigem Ammoniak 355.
Fricke und Ackermann, Zur Existenz des Bleisuboxyds Pb_2O 227.
Glazunov und Křivohlavy, Quantitative Bestimmung des Nickels in Nickelstählen auf elektrographischem Wege 373.
Hild, Die Bildung des Spinells Al_2ZnO_4 durch Reaktion im festen Zustand 305.
Hillmer und Paersch, Über die Ultraviolettabsorption von Lösungen, die zwei chromophore Gruppen enthalten 46.
— — Bemerkung über die Ultraviolettabsorption von Substanzen mit zwei chromophoren Gruppen 58.
Käding, Mumbrauer und Riehl, Über die Gesetzmässigkeiten bei isomorpher Abscheidung kleinster Substanzmengen mit kristallisierenden Salzen 362.
Kronmann, Bemerkung zu der Arbeit „Geochemie des Rheniums“ von I. und W. Noddack 395.
Kuhn, Über Teilchenform und Teilchengrösse aus Viscosität und Strömungsdoppelbrechung 1.
— Dehnungsdoppelbrechung von Kolloiden in Lösung 427.
Lange, Über die kryoskopische Reinheitsprüfung von Flüssigkeiten und die Reinigung des Cyclohexanols 77.
Lannung, Die Löslichkeit der Alkalihalogenide in Aceton 255.
— Der Einfluss von Wasser u. Alkoholen auf die Löslichkeit von Salzen in Aceton 269.
Liebreich, Das Eisen als Wasserstoffelektrode 97.
MacBain und Laing-MacBain, Die Grundannahmen und Gleichungen der Elektrokinetik 279.
Magnus und Klar, Zur Kenntnis der Adsorption von Kohlendioxyd, Äthylen und Wasserstoff an pyrophorem Eisen und Pudergold 241.

Müller und Machu, Zur Kritik der Versuche, die Entfernung von Schichten auf Eisen optisch nachzuweisen 147.
— — Schlusswort zu der Diskussion mit Herrn L. Tronstad 158.
— — Zur Theorie der Passivitätserscheinungen. XVI. Über die Eigenschaften der natürlichen Deckschicht auf Eisen bei verschied. mechanischer Vorbehandlung 411.
Neumann u. Völker, Eine Drehwaagemethode zur Messung kleinster Dampfdrucke 33.
Passauer, Die katalytische Wirkung des Wasserdampfes bei der Verbrennung von Kohlenoxyd 299.
Polessitsky, Über die Verteilung der radioaktiven Stoffe zwischen fester kristallinischer und flüssiger Phase. VIII. Die Verteilung von *Ra* D (*Pb*) und eines Gemisches von *Ra* D und *Ra* zwischen kristallinischem Bariumnitrat bzw. Chlorid und seiner gesättigten wässerigen Lösung bei $t = 0°$ und $t = 25°$ 325.
Puschin und Matavulj, Der Brechungsindex flüssiger Gemische mit Essigsäure als Komponente 341.
— und Rikovski, Die Zustandsdiagramme binärer Systeme mit Essigsäure und Aminen als Komponenten 336.
Schulz, Die Bestimmung der Grösse, Gestalt u. Solvatation von Makromolekülen 441.
Schwarz, Die Überführungszahl des Goldes im Goldamalgam 231.
Tamaru und Otiai, Beiträge zur Katalyse der Reaktion zwischen festen Stoffen. IV. Zersetzung des Zinnoxyds durch Einwirkung von Radiumstrahlen 346.
— und Siomi, Neubestimmung thermischer Dissoziationsgleichgewichte von anorganischen Verbindungen. III. Bestimmung der Dissoziationsgleichgewichte von Calciumhydroxyd mittels Hochtemperaturvakuumwaage 421.
Taubmann, Grenzflächenaktivität und Orientierung polarer Moleküle in Abhängigkeit von der Natur der Trennungsfläche. VII. Grenzflächenaktivität und Adsorption von *p*-Toluidin an Grenzflächen flüssig | flüssig 129.
— Grenzflächenaktivität und Orientierung polarer Moleküle. VIII. Anwendung der Oberflächenspannungsmessungen als analytische Methode. Messungen der Ver-Verteilungskoeffizienten (grenzflächenaktiver Stoffe) mittels kapillarmanometrischer Titration 141.
Tronstad, Bemerkungen zu der vorangehenden Arbeit von W. J. Müller und W. Machu 154.
Volmer und Moll, Über den Becquerel-Effekt an Selenelektroden 401.
v. Wartenberg und Hanisch, Die Bildungswärme von Chlorwasserstoff 463.

Verzeichnis der besprochenen Bücher.

Abegg, Auerbach und Koppel, Handbuch der anorganischen Chemie 398.
Berthoud, Matière et Atomes 239.
Davison und van Klooster, Laboratory Manual of Physical Chemistry 398.
Drucker und Proskauer, Physikalisch-chemisches Taschenbuch. Bd. I 236.
Ewald und Hermann, Strukturbericht 1913—1928 235.
Föppl, Handbuch der Experimentalphysik 236.
Hamilton, The Mathematical Papers 238.
Haurowitz, Fortschritte der Biochemie 398.
Hilditch, Die Katalyse in der angewandten Chemie 470.
Jellinek, Lehrbuch der Physikalischen Chemie. Dritter Band 160.
Koppel, Chemiker-Kalender 1932 159.
Meissner, Chemischer Handatlas 237.
v. Neumann, Mathematische Grundlagen der Quantenmechanik 471.
Schay, Hochverdünnte Flammen 397.
Schröter, Das Rhenium 238.
van der Waerden, Die gruppentheoretische Methode in der Quantenmechanik 397.
Young und mehrere Mitarbeiter, Theorie und Praxis der Destillation 159.

Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig.